

▼PASCUAL, ALFONS (1999)

▼ New diphenylmethyl-substituted hydrazine derivatives useful

▼ Abstract of DE19837620

- Diphenylmethyl-substituted hydrazine derivatives(I) are new.-
DETAILED DESCRIPTION - Diphenylmethyl-substitutedhydrazine derivatives of formula (I) and their isomers, tautomers and salts are new. n 0-5; o 0-4; R 1 halo-(1-6C alkoxy), S(O) m R 7 , OS(O)R 7 , OS(O) 2 R 7 or CH 2 S(O) m R 7 ; m 0-2; R 2 halo, 1-8C alkyl, halo-(1-8C alkyl), 3-6C cycloalkyl, halo-(3-6Ccycloalkyl), 2-6C alkenyl, 1-8C alkoxy, halo-(1-8C alkoxy), halo-(2-6C alkenyl), 3-6C alkenyloxy, 2-6C alkynyl, 3-6Calkynyloxy, halo-(2-6C alkynyl), halo-(3-6C alkynyloxy), 1-8Calkylthio, halo-(1-8C alkylthio), 1-8C alkylsulfinyl, halo-(1-8Calkylsulfinyl), 1-8C alkylsulfonyl, halo-(1-8C alkylsulfonyl), phenyl, NO 2 or CN; R 3 halo, 1-8C alkyl, halo-(1-8C alkyl), 3-6C cycloalkyl, halo-(3-6C cycloalkyl), 2-6C alkeyl, 1-8Calkoxy, halo-(1-8C alkoxy), halo-(2-6C alkenyl), 3-6C alkenyloxy, halo-(3-6C alkenyloxy), 2-6C alkynyl, 3-6C alkynyloxy, halo-(2-6Calkynyl) or halo-(3-6C alkynyloxy); Or R 1 is H and two R 3 groups together form (provided they are in the o-position to each other) a 5-7 membered saturated ring, in which one or two CH 2 groups may be replaced by O, S or NH hetero groups, and where the ring is optionally substituted by 1-4 1-6C alkyl, halo or halo-(1-6C alkyl) groups; #R 4 = H, 1-8C alkyl, 1-4C alkoxy-(1-8Calkkyl), (1-8C alkyl)carbonyl, (1-8C alkoxy)carbonylbenzoyl orbenzoyl, which may be substituted by 1-5 halo, 1-4C alkyl, halo-(1-4C alkyl), 1-8C alkoxy, halo-(1-8C alkoxy), NO 2 or CN groups; #R 5 = H, 1-8C alkyl, halo-(1-8C alkyl), 1-8C alkenyl(sic), 3-6C cycloalkyl, halo-(3-6C cycloalkyl), 3-8C alkenyl, halo-(3-6C alkenyl), 3-6C alkenyloxy-CH 2 , 3-6C alkynyl, halo-(3-6C alkynyl), 1-8C alkoxy-(1-8C alkyl), halo-(1-8Calkoxy)-(1-8C alkyl), phenyl (optionally substituted by 1-5 1-4Calkyl, halo(1-4C alkyl), 1-8C alkoxy, halo-(1-8C alkoxy), NO 2 or CN groups), (CH 2) p COOR 9 , (CH 2) p COR 9 , (CH 2) p CONR 1 o R - 1 1 or (CH 2) p CN; #p = 0-4; #R 6 = H; 1-8C alkyl, 3-8C alkenyl or3-8C alkynyl (all optionally substituted by halo, 1-8C alkoxy, 1-8C alkylthio, 1-8C alkyl-S(O), 1-8C alkyl-S(O) 2 , 1-8Calkyl-CO, 1-8C alkyl-OCO, 1-8C alkyl-COO or di(1-8C alkyl)amino); 3-6C cycloalkyl, 3-6C cycloalkyl(1-8C alkyl), 3-6C cycloalkenyl, 3-6C cycloalkenyl-(1-8C alkyl) or 3-6C cycloalkenyl-(1-8Calkenyl) (sic) (all optionally substituted by halo, 1-8C alkyl, halo-(1-8C alkyl), 1-8C alkoxy, halo-(1-8C alkoxy), 1-8Calkylthio, 1-8C alkyl-S(O), 1-8C alkyl-S(O) 2 , 1-8Calkoxycarbonyl, di(1-8C alkyl)amino) or 1-8C alkyl-COO); or aryl or heteroaryl (optionally substituted by 1-5 halo, 1-4C alkyl, halo-(1-4C alkyl), 1-4C alkoxy, halo-(1-4C alkoxy), NO 2

or CN groups); N(R¹⁰)(R¹¹), OR¹², SR¹², or COOR¹²; #R⁷ = 1-8C alkyl or halo-(1-8C alkyl); #R⁹ = H, 1-8C alkyl or halo-(1-8C alkyl); #R¹⁰, R¹¹ = independently H, 1-8C alkyl, halo-(1-8C alkyl), 3-8C alkenyl, 3-8C alkynyl, 1-8C alkoxy or phenyl; #R¹² = H, 1-8C alkyl, halo-(1-8C alkyl), 3-6C cycloalkyl, 3-8C alkenyl, 3-6C alkynyl or phenyl; #Y = O or S.- TECHNOLOGY FOCUS - ORGANIC CHEMISTRY - Preparation: (I) are prepared by: (1) reducing a compound of formula (II); (2) reacting a compound of formula (I) (R⁴ = H) with a compound R⁴-X¹ (III); (3) reacting a compound of formula (I) (R⁵ = H) with a compound R⁵-X² (IV); (4) reacting a compound of formula (V) with one of formula X³-C(=Y)-R⁶ (VI). X¹, X², X³ a leaving group, preferably halo.- ACTIVITY - Insecticidal; acaricidal. Young soya plants were sprayed with an aqueous composition containing 400 ppm trifluoromethanesulfonic acid 4-[(N'-acetyl-N-methylhydrazino)-(4-bromophenyl)methyl]ester; once the spray has dried, the plants were allowed to come into contact with *Spodoptera littoralis* caterpillars. Three days later, the plants were found to have more than 80% fewer caterpillars than untreated controls. 0.1-1,00 (preferably 0.1-500) ppm, or 1-2,00 (preferably 10-1,00, especially 20-600) g/ha.- SPECIFIC SUBSTANCES - SPECIFIC COMPOUNDS - A large number of compounds (I) are specifically disclosed e.g. trifluoromethanesulfonic acid 4-[(N'-acetyl-N-methylhydrazino)-(4-bromophenyl)methyl]ester (Ia)



①9 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT

⑫ Offenlegungsschrift
⑩ DE 198 37 620 A 1

⑳ Aktenzeichen: 198 37 620.0
㉑ Anmeldetag: 19. 8. 98
㉒ Offenlegungstag: 25. 2. 99

⑥ Int. Cl.⁶:
C 07 C 243/28
C 07 C 309/66
C 07 C 317/32
C 07 C 323/48
C 07 C 327/56
C 07 C 281/02
C 07 C 333/00
A 01 N 33/26

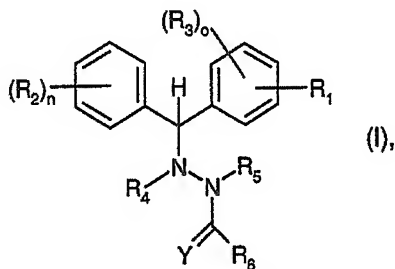
DE 198 37 620 A 1

③0 Unionspriorität:
1969/97 22. 08. 97 CH
⑦1 Anmelder:
Novartis AG, Basel, CH
⑦4 Vertreter:
Zumstein & Klingseisen, 80331 München

⑦2 Erfinder:
Pascual, Alfons, Basel, CH; Hall, Roger Graham,
Pfeffingen, CH; Karrer, Friedrich, Zofingen, CH;
Gsell, Laurenz, Basel, CH

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

⑤4 Organische Verbindungen
⑤7 Verbindungen der Formel

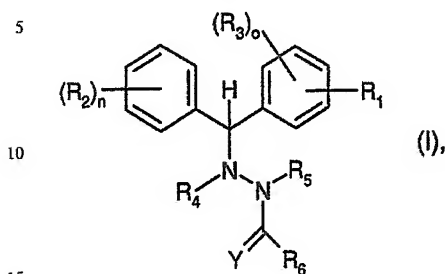


kenyloxy-CH₂-, C₃-C₆-Alkynyl, C₁-C₈-Alkoxy-C₁-C₈-alkyl
oder Phenyl; (CH₂)_pCOOR₉, (CH₂)_pCOR₉,
(CH₂)_pCH₂)_pCONR₁₀R₁₁ oder (CH₂)_pCN; p 0 bis 4;
R₆ Wasserstoff, beispielsweise gegebenenfalls substitu-
iertes C₁-C₈-Alkyl, C₃-C₈-Alkynyl oder C₃-C₆-Cycloalkyl;
N(R₁₀)R₁₁, OR₁₂, SR₁₂...

worin n 0, 1, 2, 3, 4 oder 5; o 0, 1, 2, 3 oder 4;
R₁ Halogen-C₁-C₈-alkoxy, -S(=O)_mR₇, -OS(=O)R₇, -OS(=O)₂R₇ oder -CH₂S(=O)_mR₇;
m 0, 1 oder 2;
R₂ Halogen, gegebenenfalls substituiertes C₁-C₈-Alkyl,
C₃-C₆-Cycloalkyl, C₂-C₆-Alkenyl, C₁-C₈-Alkoxy, C₃-C₆-Al-
kenyloxy, C₂-C₆-Alkynyl, C₃-C₆-Alkinyloxy, C₁-C₈-Alkylthio,
Halogen-C₁-C₈-alkylthio, C₁-C₈-Alkylsulfinyl, C₁-C₈-Alkyl-
sulfonyl oder Phenyl; NO₂ oder CN;
R₃ Halogen, gegebenenfalls substituiertes C₁-C₈-Alkyl,
C₃-C₆-Cycloalkyl, C₂-C₆-Alkenyl, C₁-C₈-Alkoxy, C₃-C₆-Al-
kenyloxy, C₂-C₆-Alkynyl oder C₃-C₆-Alkinyloxy;
R₄ Wasserstoff, C₁-C₈-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy-C₁-C₈-Alkyl,
C₁-C₈-Alkylcarbonyl, C₁-C₈-Alkoxy-carbonyl, Benzoyl oder
Benzoyl;
R₅ Wasserstoff, gegebenenfalls substituiertes C₁-C₈-Alkyl,
C₁-C₈-Alkenyl, C₃-C₆-Cycloalkyl, C₃-C₈-Alkenyl, C₃-C₆-Al-

DE 198 37 620 A 1

Gegenstand der Erfindung ist eine Verbindung der Formel



worin

n 0, 1, 2, 3, 4 oder 5, wobei, wenn n größer als 1 ist, die beiden Reste R₂ unabhängig voneinander sind;

o 0, 1, 2, 3 oder 4, wobei, wenn o größer als 1 ist, die beiden Reste R₃ unabhängig voneinander sind;

20 R₁ Halogen-C₁-C₆-alkoxy, -S(=O)_mR₇, -OS(=O)R₇, -OS(=O)₂R₇ oder -CH₂S(O)_mR₇;

m 0, 1 oder 2;

R₂ Halogen, C₁-C₈-Alkyl, Halogen-C₁-C₈-alkyl, C₃-C₆-Cycloalkyl, Halogen-C₃-C₆-cycloalkyl, C₂-C₆-Alkenyl, C₁-C₈-Alkoxy, Halogen-C₁-C₈-alkoxy, Halogen-C₂-C₆-alkenyl, C₃-C₆-Alkenyloxy, C₂-C₆-Alkynyl, C₃-C₆-Alkinyloxy, Halogen-C₂-C₆-alkynyl, Halogen-C₃-C₆-alkinyloxy, C₁-C₈-Alkylthio, Halogen-C₁-C₈-alkylthio, C₁-C₈-Alkylsulfinyl, Halogen-C₁-C₈-alkylsulfinyl, C₁-C₈-Alkylsulfonyl, Halogen-C₁-C₈-alkylsulfonyl, Phenyl, NO₂ oder CN;

25 R₃ Halogen, C₁-C₈-Alkyl, Halogen-C₁-C₈-alkyl, C₃-C₆-Cycloalkyl, Halogen-C₃-C₆-cycloalkyl, C₂-C₆-Alkenyl, C₁-C₈-Alkoxy, Halogen-C₁-C₈-alkoxy, Halogen-C₂-C₆-alkenyl, C₃-C₆-Alkenyloxy, Halogen-C₃-C₆-alkenyloxy, C₂-C₆-Alkynyl, C₃-C₆-Alkinyloxy, Halogen-C₂-C₆-alkynyl, Halogen-C₃-C₆-alkinyloxy; oder

R₁ Wasserstoff bedeutet und zwei in o-Stellung zueinander stehende Reste R₃ mit den beiden Kohlenstoffatomen des Phenylrings, an welche die Reste R₃ gebunden sind, einen fünf- bis siebengliedrigen gesättigten Ring bilden, worin gegebenenfalls eine oder zwei CH₂-Gruppen durch Heteroatome, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus O und S, oder durch NH ersetzt sind, und worin der drei- bis siebengliedrige Ring gegebenenfalls, je nach Substitutionsmöglichkeit, ein- bis vierfach durch C₁-C₆-Alkyl, Halogen oder Halogen-C₁-C₆-alkyl substituiert ist;

30 R₄ Wasserstoff, C₁-C₈-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy-C₁-C₈-Alkyl, C₁-C₈-Alkylcarbonyl, C₁-C₈-Alkoxy carbonyl Benzoyl der Benzoyl, welches durch einen bis fünf Substituenten ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Halogen, C₁-C₄-Alkyl, Halogen-C₁-C₄-alkyl, C₁-C₈-Alkoxy, Halogen-C₁-C₈-alkoxy, Nitro und Cyano substituiert ist;

35 R₅ Wasserstoff, C₁-C₈-Alkyl, Halogen-C₁-C₈-alkyl, C₁-C₈-Alkenyl, C₃-C₆-Cycloalkyl, Halogen-C₃-C₆-cycloalkyl, C₃-C₈-Alkenyl, Halogen-C₃-C₆-alkenyl, C₃-C₆-Alkenyloxy-CH₂-, C₃-C₆-Alkynyl, Halogen-C₃-C₆-alkynyl, C₁-C₈-Alkoxy-C₁-C₈-alkyl, Halogen-C₁-C₈-alkoxy-C₁-C₈-alkyl, Phenyl oder Phenyl, welches gegebenenfalls durch einen bis fünf Substituenten ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus C₁-C₄-Alkyl, Halogen-C₁-C₄-alkyl, C₁-C₈-Alkoxy, Halogen-C₁-C₈-alkoxy, Halogen, NO₂ und CN substituiert ist; (CH₂)_pCOOR₉, (CH₂)_pCOR₉, (CH₂)_pCONR₁₀R₁₁ oder (CH₂)_pCN;

p 0, 1, 2, 3 oder 4;

40 R₆ Wasserstoff, gegebenenfalls substituiertes C₁-C₈-Alkyl, C₃-C₈-Alkenyl oder C₃-C₈-Alkynyl, wobei die Substituenten dieser Gruppen unabhängig voneinander ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus Halogen, C₁-C₈-Alkoxy, C₁-C₈-Alkylthio, C₁-C₈-Alkyl-S(=O)-, C₁-C₈-Alkyl-S(=O)₂-, C₁-C₈-Alkyl-C(=O)-, C₁-C₈-Alkyl-O-C(=O)-, C₁-C₈-Alkyl-C(=O)-O- und Di(C₁-C₈-alkyl)amino (worin die beiden Alkylreste voneinander unabhängig sind); im Cycloalkylring gegebenenfalls ein- bis sechsfach substituiertes C₃-C₆-Cycloalkyl, C₃-C₆-Cycloalkyl-C₁-C₈-alkyl, C₃-C₆-Cycloalkenyl, C₃-C₆-Cycloalkenyl-C₁-C₈-alkyl oder C₃-C₆-Cycloalkenyl-C₁-C₈-alkenyl; wobei die Substituenten ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus Halogen, C₁-C₈-Alkyl, Halogen-C₁-C₈-alkyl, C₁-C₈-Alkoxy, Halogen-C₁-C₈-alkoxy, C₁-C₈-Alkylthio, C₁-C₈-Alkyl-S(=O)-, C₁-C₈-Alkyl-S(=O)₂-, C₁-C₈-Alkoxy carbonyl, Di(C₁-C₈-alkyl)amino (worin die beiden Alkylreste voneinander unabhängig sind) und C₁-C₈-Alkyl-C(=O)-O-; oder eine unsubstituierte oder je nach Substitutionsmöglichkeiten am Ringsystem ein- bis fünffach mit Substituenten ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Halogen, C₁-C₄-Alkyl, Halogen-C₁-C₄-alkyl, C₁-C₄-Alkoxy, Halogen-C₁-C₄-alkoxy, NO₂ oder CN substituierte Aryl- oder Heteroarylgruppe; N(R₁₀)R₁₁, OR₁₂, SR₁₂ oder COOR₁₂;

55 R₇ C₁-C₈-Alkyl oder Halogen-C₁-C₈-alkyl;

R₉ H, C₁-C₈-Alkyl oder Halogen-C₁-C₈-alkyl;

R₁₀ und R₁₁ unabhängig voneinander H, C₁-C₈-Alkyl, Halogen-C₁-C₈-alkyl, C₃-C₈-Alkenyl, C₃-C₈-Alkynyl, C₁-C₈-Alkoxy oder Phenyl,

R₁₂ H, C₁-C₈-Alkyl, Halogen-C₁-C₈-alkyl; C₃-C₆-Cycloalkyl, C₃-C₈-Alkenyl, C₃-C₆-Alkynyl, Phenyl; und

60 Y O oder S bedeuten;

und gegebenenfalls ihre möglichen E/Z-Isomeren, E/Z-Isomerengemische und/oder Tautomeren, jeweils in freier Form oder in Salzform; ein Verfahren zur Herstellung und die Verwendung dieser Verbindungen, E/Z-Isomeren und Tautomeren; Schädlingsbekämpfungsmittel, deren Wirkstoff aus diesen Verbindungen, E/Z-Isomeren und Tautomeren ausgewählt ist; und ein Verfahren zur Herstellung und die Verwendung dieser Mittel, Zwischenprodukte, in freier Form oder in Salzform, zur Herstellung dieser Verbindungen, gegebenenfalls Tautomere, in freier Form oder in Salzform, dieser Zwischenprodukte und ein Verfahren zur Herstellung und die Verwendung dieser Zwischenprodukte und ihrer Tautomeren. In der Literatur werden gewisse Hydrazinderivate als insektizid wirkende Stoffe in Schädlingsbekämpfungsmitteln vorgeschlagen. Die biologischen Eigenschaften dieser bekannten Verbindungen vermögen auf dem Gebiet der Schädlings-

bekämpfung jedoch nicht voll zu befriedigen, weshalb das Bedürfnis besteht, weitere Verbindungen mit schädlingsbekämpfenden Eigenschaften, insbesondere zur Bekämpfung von Insekten, zur Verfügung zu stellen, wobei diese Aufgabe erfindungsgemäß durch die Bereitstellung der vorliegenden Verbindungen der Formel (I) gelöst wird.

Die Verbindungen der Formel (I) können als E/Z-Isomere vorliegen. Dies ist beispielsweise der Fall, wenn Substituenten wie beispielsweise R_2 eine Doppelbindung aufweisen. Demgemäß sind unter den Verbindungen der Formel (I) vor- und nachstehend gegebenenfalls auch entsprechende E/Z-Isomere zu verstehen, auch wenn letztere nicht in jedem Fall speziell erwähnt werden.

Die Verbindungen der Formel (I) können teilweise als Tautomere vorliegen. Bedeutet z. B. R_5 Wasserstoff, so können entsprechende Verbindungen der Formel (I) im Gleichgewicht mit tautomeren Formen vorliegen. Demgemäß sind unter den Verbindungen der Formel (I) vor- und nachstehend gegebenenfalls auch entsprechende Tautomere zu verstehen, auch wenn letztere nicht in jedem Fall speziell erwähnt werden.

Die Verbindungen der Formel (I) und gegebenenfalls ihre E/Z-Isomeren und Tautomere können als Salze vorliegen. Verbindungen der Formel (I), welche mindestens ein basisches Zentrum aufweisen, können z. B. Säureadditionssalze bilden. Diese werden beispielsweise mit starken anorganischen Säuren, wie Mineralsäuren, z. B. Schwefelsäure, einer Phosphorsäure oder einer Halogenwasserstoffsäure, mit starken organischen Carbonsäuren, wie gegebenenfalls, z. B. durch Halogen, substituierten C_1 - C_4 -Alkancarbonsäuren, z. B. Essigsäure, wie gegebenenfalls ungesättigten Dicarbonsäuren, z. B. Oxal-, Malon-, Malein-, Fumar- oder Phthalsäure, wie Hydroxycarbonsäuren, z. B. Ascorbin-, Milch-, Äpfel-, Wein- oder Zitronensäure, oder wie Benzoesäure, oder mit organischen Sulfonsäuren, wie gegebenenfalls, z. B. durch Halogen, substituierten C_1 - C_4 -Alkan- oder Aryl-sulfonsäuren, z. B. Methan- oder p-Toluolsulfonsäure, gebildet. Ferner können Verbindungen der Formel (I) mit mindestens einer aciden Gruppe Salze mit Basen bilden. Geeignete Salze mit Basen sind beispielsweise Metallsalze, wie Alkali- oder Erdalkalimetallsalze, z. B. Natrium-, Kali um- oder Magnesiumsalze, oder Salze mit Ammoniak oder einem organischen Amin, wie Morpholin, Piperidin, Pyrrolidin, einem Mono-, Di- oder Triniederalkylamin, z. B. Ethyl-, Diethyl-, Triethyl- oder Dimethyl-propyl-amin, oder einem Mono-, Di- oder Trihydroxyniederalkylamin, z. B. Mono-, Di- oder Triethanolamin. Weiterhin können gegebenenfalls entsprechende innere Salze gebildet werden. Bevorzugt ist die freie Form. Unter den Salzen der Verbindungen der Formel (I) sind die agrochemisch vorteilhaften Salze bevorzugt. Vorstehend und nachfolgend sind unter den freien Verbindungen der Formel (I) bzw. ihren Salzen sinngemäß gegebenenfalls auch die entsprechenden Salze bzw. die freien Verbindungen der Formel (I) zu verstehen. Entsprechendes gilt für E/Z-Isomere und Tautomere von Verbindungen der Formel (I) und deren Salze.

Die vor- und nachstehend verwendeten Allgemeinbegriffe haben, sofern nicht abweichend definiert, die nachfolgend aufgeführten Bedeutungen.

Halogen – als Gruppe per se sowie als Strukturelement von anderen Gruppen und Verbindungen, wie von Halogenalkyl, Halogenalkoxy, Halogenalkoxyalkyl und Halogenalkenyl – ist Fluor, Chlor, Brom oder Iod, insbesondere Fluor, Chlor oder Brom.

Kohlenstoffhaltige Gruppen und Verbindungen enthalten, sofern nicht abweichend definiert, jeweils 1 bis und mit 8, vorzugsweise 1 bis und mit 4, insbesondere 1 oder 2, Kohlenstoffatome.

C_3 - C_6 -Cycloalkyl ist Cyclopropyl, Cyclobutyl, Cyclopentyl oder Cyclohexyl.

Alkyl – als Gruppe per se sowie als Strukturelement von anderen Gruppen und Verbindungen, wie z. B. von Halogenalkyl, Alkoxy, Alkoxyalkyl, Alkylthio, Alkylsulfinyl oder Alkylsulfonyl, – ist, jeweils unter gebührender Berücksichtigung der von Fall zu Fall umfaßten Anzahl der in der entsprechenden Gruppe oder Verbindung enthaltenen Kohlenstoffatome, entweder geradkettig, d. h. Methyl, Ethyl, Propyl, Butyl, Pentyl, Hexyl, Heptyl oder Octyl, oder verzweigt, z. B. Isopropyl, Isobutyl, sek.-Butyl, tert.-Butyl, Isopentyl, Neopentyl oder Isooctyl.

Alkenyl – als Gruppe per se sowie als Strukturelement von anderen Gruppen und Verbindungen, wie von Cycloalkenyl und Halogenalkenyl – ist, jeweils unter gebührender Berücksichtigung der von Fall zu Fall umfaßten Anzahl der in der entsprechenden Gruppe oder Verbindung enthaltenen Kohlenstoffatome, entweder geradkettig, wie z. B. Vinyl, 1-Methylvinyl, Allyl, 1-Butenyl oder 2-Hexenyl, oder verzweigt, wie z. B. iso-Propenyl.

Alkynyl – als Gruppe per se sowie als Strukturelement von anderen Gruppen und Verbindungen, wie von Halogenalkynyl – ist, jeweils unter gebührender Berücksichtigung der von Fall zu Fall umfaßten Anzahl der in der entsprechenden Gruppe oder Verbindung enthaltenen Kohlenstoffatome, entweder geradkettig, wie z. B. Propargyl, 2-Butinyl oder 5-Hexinyl, oder verzweigt, wie z. B. 2-Ethinylpropyl oder 2-Propargylisopropyl.

Die Doppel- oder Dreifachbindungen in C_2 - C_6 -Alkenyl, C_2 - C_6 -Alkynyl, Halogen- C_2 - C_6 -alkenyl und Halogen- C_2 - C_6 -alkynyl sind – wenn die betreffenden Reste an ein Heteroatom geknüpft sind, von der Verknüpfungsstelle zum Heteroatom (O, N oder S) vorzugsweise durch ein gesättigtes Kohlenstoffatom, besonders durch $-CH_2-$, getrennt.

Halogen-substituierte kohlenstoffhaltige Gruppen und Verbindungen, wie Halogenalkyl, Halogenalkoxy oder Halogenalkenyl, können teilweise halogeniert oder perhalogeniert sein, wobei im Falle von Mehrfach-Halogenierung die Halogensubstituenten gleich oder verschieden sein können. Beispiele für Halogenalkyl – als Gruppe per se sowie als Strukturelement von anderen Gruppen und Verbindungen, wie von Halogenocycloalkylalkyl und Halogenalkenyl, – sind das ein- bis dreifach durch Fluor, Chlor und/oder Brom substituierte Methyl, wie CHF_2 oder CF_3 ; das ein- bis fünfmal durch Fluor, Chlor und/oder Brom substituierte Ethyl, wie CH_2CF_3 , CF_2CF_3 , CF_2CCl_3 , CF_2CHCl_2 , CF_2CHF_2 , CF_2CFCl_2 , CF_2CHBr_2 , $CF_2CHClBr$, CF_2CHBrF oder $CClFCHClF$; das ein- bis siebenmal durch Fluor, Chlor und/oder Brom substituierte Propyl oder Isopropyl, wie $CH_2CHBrCH_2Br$, CF_2CHFCH_2F , $CH_2CF_2CF_3$ oder $CH(CF_3)_2$; und das ein- bis neunmal durch Fluor, Chlor und/oder Brom substituierte Butyl oder eines seiner Isomeren, wie $CF(CF_3)CH_2CF_2CF_3$ oder $CH_2(CF_3)_2CF_3$.

Aryl bedeutet Phenyl oder Naphthyl, besonders Phenyl.

Heteroaryl bedeutet einen 5- bis 7-gliedrigen aromatischen oder nichtaromatischen Ring mit einem bis drei Heteroatomen, welche ausgewählt sind aus der Gruppe, bestehend aus N, O und S. Bevorzugt sind aromatische 5- und 6-Ringe, welche ein Stickstoffatom als Heteroatom und gegebenenfalls ein weiteres Heteroatom, vorzugsweise Stickstoff oder Schwefel, besonders Stickstoff, aufweisen. Bevorzugte Heteroarylreste sind Pyridyl, Pyrimidinyl, Pyrazinyl, Thiazolyl,

Isothiazolyl, Thienyl, Pyrrolyl, Oxazolyl, Isoxazolyl, Furanyl, Tetrahydrofuranyl, Morpholinyl, Piperidinyl, Piperazinyl, Imidazolyl, Pyrazolyl, Triazolyl, Indolyl, Benzo[b]thienyl oder Benzo[b]furyl, insbesondere Pyridinyl, Pyrimidinyl, Pyrazinyl, Thienyl, Pyrrol, Imidazolyl, Pyrazolyl und Triazolyl.

Bevorzugte Ausführungsformen im Rahmen der Erfindung sind eine Verbindung der Formel (I), worin

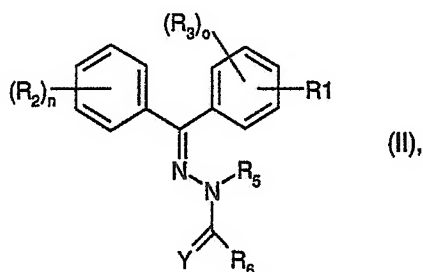
- a) n 0, 1 oder 2, besonders 1 ist;
- b) o 0, 1 oder 2, besonders 0 ist;
- c) R₁ in 4-Stellung steht;
- d) R₁ Halogen-C₁-C₂-alkoxy oder -OS(=O)₂R₇ ist;
- e) R₂ Halogen, C₂-C₆-Alkyl oder C₁-C₈-Alkylthio ist;
- f) R₃ Halogen, C₁-C₂-Alkyl, Halogen-C₁-C₂-alkyl, C₁-C₂-Alkoxy, Halogen-C₁-C₂-alkoxy, oder zwei Reste R₃ gemeinsam -O-CH₂-O- oder -O-CF₂-O- sind;
- g) R₄ Wasserstoff, COCH₃ oder Benzoyl ist;
- h) R₅ Wasserstoff, C₁-C₈-Alkyl, Halogen-C₁-C₄-alkyl, -CHO, C₁-C₄-Alkyl-carbonyl, C₁-C₄-Alkoxy-C₁-C₄-alkyl oder -CH₂COOC₁-C₄-alkyl ist;
- i) R₆ Wasserstoff, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy, Phenyl; mit Halogen, NO₂, CH₃ oder Methoxy substituiertes Phenyl oder -COO-C₁-C₄-Alkyl ist; besonders H, CH₃, C₂H₅, C₃H₅-c, C₃H₇-n, C₃H₇-i, C₄H₉-t, C₆H₅, 4-Cl-C₆H₄, COOC₂H₅ oder OC₂H₅ ist;
- j) Y O bedeutet.

Besonders bevorzugt ist eine Verbindungen der Formel (I), worin

- 1) R₁ -OSO₂CF₃, -OSO₂CH₃, -OCF₃, -OCF₂Br, -OCF₂Cl, -CH₂SO₂CH₃ oder -CH₂SO₂CF₃;
- 2) R₂ 4-Cl, 4-Br, 4-CF₃, 4-SCH₃ oder 4-C=C-H;
- 3) R₄ H, COCH₃ oder COC₆H₅;
- 4) R₅ H, CH₃, C₂H₅, COCH₃, CHO, CF₃ oder CH₂OCH₃;
- 5) R₆ H, CH₃, C₂H₅, C₃H₅-c, C₃H₇-n, C₃H₇-i, C₄H₉-t, C₆H₅, 4-Cl-C₆H₄, COOC₂H₅ oder OC₂H₅ ist.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung der Verbindungen der Formel (I) und gegebenenfalls ihrer E/Z-Isomeren und Tautomeren, jeweils in freier Form oder in Salzform, dadurch gekennzeichnet, daß man

a) zur Herstellung einer Verbindung der Formel (I), worin R₄ Wasserstoff bedeutet, eine Verbindung der Formel



welche bekannt ist oder in Analogie zu bekannten Methoden hergestellt werden kann, und worin R₁, R₂, R₃, R₅, R₆, n, o und Y die vorstehend in Formel (I) angegebenen Bedeutungen haben, mit einem Reduktionsmittel umsetzt; und gegebenenfalls

b) zur Herstellung einer Verbindung der Formel (I), worin R₄ von Wasserstoff verschieden ist, eine Verbindung der Formel (I), worin R₄ Wasserstoff ist, mit einer Verbindung der Formel

R₄-X₁ (III),

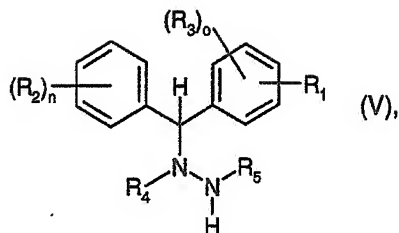
welche bekannt ist oder in Analogie zu bekannten Methoden hergestellt werden kann, und worin R₄ die gleiche Bedeutung wie vorstehend unter Formel (I) angegeben mit Ausnahme von Wasserstoff hat, und X₁ eine Abgangsgruppe, vorzugsweise Halogen, ist, umsetzt; oder

c) zur Herstellung einer Verbindung der Formel (I), worin R₅ von Wasserstoff verschieden ist, eine Verbindung der Formel (I), worin R₅ Wasserstoff ist, mit einer Verbindung der Formel

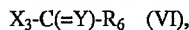
R₅-X₂ (IV),

welche bekannt ist oder in Analogie zu bekannten Methoden hergestellt werden kann, und worin R₅ die gleiche Bedeutung wie unter Formel (I) angegeben mit Ausnahme von Wasserstoff hat, und X₂ eine Abgangsgruppe, vorzugsweise Halogen, ist, umsetzt; oder

d) zur Herstellung einer Verbindung der Formel (I) eine Verbindung der Formel



welche bekannt ist oder nach an sich bekannten Verfahren hergestellt werden kann und worin R_1 , R_2 , R_3 , R_4 , R_5 , n und o die vorstehend in Formel (I) angegebenen Bedeutungen haben, mit einer Verbindung der Formel



welche bekannt ist oder nach an sich bekannten Verfahren hergestellt werden kann und worin R_6 und Y die vorstehend in Formel (I) angegebenen Bedeutungen haben und X_3 eine Abgangsgruppe, vorzugsweise Halogen, vor allem Chlor ist, umsetzt;

und jeweils, wenn erwünscht, eine verfahrensgemäß oder auf andere Weise erhältliche Verbindung der Formel (I) oder ein Tautomeres davon, jeweils in freier Form oder in Salzform, in eine andere Verbindung der Formel (I) oder ein E/Z-Isomeres oder Tautomeres davon überführt, ein verfahrensgemäß erhältliches Gemisch von Isomeren auf trennt und das gewünschte Isomere isoliert und/oder eine verfahrensgemäß erhältliche freie Verbindung der Formel (I) oder ein Tautomeres oder ein E/Z-Isomeres davon in ein Salz oder ein verfahrensgemäß erhältliches Salz einer Verbindung der Formel (I) oder eines Tautomeren oder eines E/Z-Isomeren davon in die freie Verbindung der Formel (I) oder ein Tautomeres oder ein E/Z-Isomeres davon oder in ein anderes Salz überführt.

Für vor- und nachstehend aufgeführte Ausgangsmaterialien gilt im Hinblick auf deren Tautomere und E/Z-Isomere bzw. Salze das vorstehend für Tautomere und E/Z-Isomere bzw. Salze von Verbindungen der Formel (I) Gesagte in analoger Weise.

Die vor- und nachstehend beschriebenen Umsetzungen werden in an sich bekannter Weise durchgeführt, z. B. in Ab- oder üblicherweise in Anwesenheit eines geeigneten Lösungs- oder Verdünnungsmittels oder eines Gemisch es derselben, wobei man je nach Bedarf unter Kühlen, bei Raumtemperatur oder unter Erwärmen, z. B. in einem Temperaturbereich von etwa -80°C bis zur Siedetemperatur des Reaktionsmediums, vorzugsweise, von etwa 0°C bis etwa $+150^\circ\text{C}$, und, falls erforderlich, in einem geschlossenen Gefäß, unter Druck, in einer Inertgasatmosphäre und/oder unter wasserfreien Bedingungen arbeitet. Die Reaktionen erfolgen vorzugsweise bei Normaldruck und unter einem Schutzgas, besonders Stickstoff. Die Isolierung der Produkte erfolgt nach üblichen Methoden, z. B. durch Filtration, Kristallisation, Destillation oder Chromatographie oder jede geeignete Kombination dieser Verfahren. Besonders vorteilhafte Reaktionsbedingungen können den Beispielen entnommen werden.

Die vor- und nachstehend aufgeführten Ausgangsmaterialien, die für die Herstellung der Verbindungen I und gegebenenfalls ihrer Tautomeren oder E/Z-Isomeren, jeweils in freier Form oder in Salzform, verwendet werden, sind bekannt oder können nach an sich bekannten Methoden, z. B. gemäß den nachstehenden Angaben, hergestellt werden.

Variante a)

Geeignete Lösungs- oder Verdünnungsmittel zur Durchführung der Reaktion sind beispielsweise: Aromatische, aliphatische und alicyclische Kohlenwasserstoffe und Halogenkohlenwasserstoffe, wie Benzol, Toluol, Xylol, Mesitylen, Tetralin, Chlorbenzol, Dichlorbenzol, Brombenzol, Petrolether, Hexan, Cyclohexan, Dichlormethan, Trichlormethan, Tetrachlormethan, Dichlorethan, Trichlorethen oder Tetrachlorethen; Ester, wie Essigsäureethylester; Ether, wie Diethylether, Dipropylether, Diisopropylether, Dibutylether, tert.-Butylmethylether, Ethylenglykolmonomethylether, Ethylenglykolmonoethylether, Ethylenglykoldimethylether, Dimethoxydiethylether, Tetrahydrofuran oder Dioxan; Ketone, wie Aceton, Methylethylketon oder Methylisobutylketon; Alkohole, wie Methanol, Ethanol oder Propanol; Wasser; Amide, wie N,N-Dimethylformamid, N,N-Diethylformamid, N,N-Dimethylacetamid, N-Methylpyrrolidon oder Hexamethylphosphorsäuretriamid; Nitrile, wie Acetonitril oder Propionitril; und Sulfoxide, wie Dimethylsulfoxid. Wird die Umsetzung in Gegenwart einer organischen Säure ausgeführt, können auch im Überschuß eingesetzte Säuren, z. B. starke organische Carbonsäuren, wie gegebenenfalls, z. B. durch Halogen, substituierte C_1 - C_4 -Alkylcarbonsäuren, z. B. Ameisensäure, Essigsäure oder Propionsäure, als Lösungs- oder Verdünnungsmittel dienen. Bevorzugt werden als Säurezusätze Essigsäure, Trifluoressigsäure oder Schwefelsäure verwendet.

Bevorzugte Reduktionsmittel sind beispielsweise Wasserstoff oder komplexe Hydride, welche dem Fachmann bekannt sind, also z. B. Aluminiumhydride, wie LiAlH_4 oder Borhydride, besonders NaBH_3CN , LiBH_3CN , $\text{NaBH}(\text{OAc})_3$ oder NaBH_4 , bevorzugt NaBH_3CN .

Die Umsetzung erfolgt vorteilhaft in einem Temperaturbereich von etwa 0°C bis etwa $+100^\circ\text{C}$, bevorzugt von etwa 0°C bis etwa $+40^\circ\text{C}$.

Die Reaktionszeit ist nicht kritisch; bevorzugt wird eine Reaktionsdauer von etwa 0,1 bis etwa 24 Stunden, insbesondere von etwa 0,5 bis etwa 3 Stunden.

In einer bevorzugten Ausführungsform der Variante a) wird eine Verbindung der Formel (I) bei 0° bis 25°C in einem Ether oder einem Alkohol und in Gegenwart einer Säure, vorzugsweise p-Toluolsulfonsäure oder Chlorwasserstoffsäure, mit Natriumcyanborhydrid umgesetzt.

Geeignete Basen zur Erleichterung der Umsetzung sind z. B. Alkylamine, Alkylendiamine, gegebenenfalls N-alkylierte, gegebenenfalls ungesättigte, Cycloalkylamine, basische Heterocyclen, Ammoniumhydroxide sowie carbocyclische Amine. Beispielfhaft seien Triethylamin, Diisopropyl-ethyl-amin, Triethylendiamin, Cyclohexylamin, N-Cyclohexyl-N,N-dimethyl-amin, N, N-Diethylanilin, Pyridin, 4-(N,N-Dimethylamino)pyridin, Chinuclidin, N-Methylmorpholin, Benzyl-trimethyl-ammoniumhydroxid sowie 1,5-Diazabicyclo[5.4.0]undec-5-en (DBU) genannt.

Als Beispiele für Lösungs- oder Verdünnungsmittel seien genannt: Aromatische, aliphatische und alicyclische Kohlenwasserstoffe und Halogenkohlenwasserstoffe, wie Benzol, Toluol, Xylol, Mesitylen, Tetralin, Chlorbenzol, Dichlorbenzol, Brombenzol, Petrolether, Hexan, Cyclohexan, Dichlormethan, Trichlormethan, Tetrachlormethan, Dichlorethan, Trichlorethen oder Tetrachlorethen; Ester, wie Essigsäureethylester; Ether, wie Diethylether, Dipropylether, Diisopropylether, Dibutylether, tert.-Butylmethylether, Ethylenglykolmonomethylether, Ethylenglykolmonoethylether, Ethylenglykoldimethylether, Dimethoxydiethylether, Tetrahydrofuran oder Dioxan; Ketone, wie Aceton, Methylethylketon oder Methylisobutylketon; Amide, wie N,N-Dimethylformamid, N,N-Diethylformamid, N,N-Dimethylacetamid, N-Methylpyrrolidon oder Hexamethylphosphorsäuretriamid; Nitrile, wie Acetonitril oder Propionitril; und Sulfoxide, wie Dimethylsulfoxid. Wird die Umsetzung in Gegenwart einer Base ausgeführt, können auch im Überschuß eingesetzte Basen, wie Triethylamin, Pyridin, N-Methylmorpholin oder N,N-Diethylanilin, als Lösungs- oder Verdünnungsmittel dienen.

Geeignete Abgangsgruppen X_1 und X_2 in den Verbindungen der Formeln (III) und (IV) sind z. B. Hydroxy, C_1 - C_8 -Alkoxy, Halogen- C_1 - C_8 -alkoxy, C_1 - C_8 -Alkanoyloxy, Mercapto, C_1 - C_8 -Alkylthio, Halogen- C_1 - C_8 -alkylthio, C_1 - C_8 -Alkansulfonyloxy, Halogen- C_1 - C_8 -alkansulfonyloxy, Benzolsulfonyloxy, Toluolsulfonyloxy und Halogen, bevorzugt Toluolsulfonyloxy, Trifluormethansulfonyloxy und Halogen, insbesondere Halogen. Bevorzugte Abgangsgruppen X_3 in den Verbindungen der Formel (VI) sind C_1 - C_8 -Alkoxy und Halogen.

Die Umsetzung erfolgt vorteilhaft in einem Temperaturbereich von etwa -20°C bis etwa $+80^\circ\text{C}$, bevorzugt von etwa -10°C bis etwa $+20^\circ\text{C}$.

In einer bevorzugten Ausführungsform der Varianten b) und c) wird eine Verbindung der Formel (I), worin R_4 bzw. R_5 Wasserstoff bedeuten, bei 0° bis 20° in einem aromatischen Kohlenwasserstoff, vorzugsweise in Toluol, und in Gegenwart einer Base als Katalysator, vorzugsweise Trialkylamin, mit einem Alkyl- oder einem Acylhalogenid umgesetzt.

Salze von Verbindungen der Formel (I) können in an sich bekannter Weise hergestellt werden. So erhält man beispielsweise Säureadditionssalze von Verbindungen der Formel (I) durch Behandeln mit einer geeigneten Säure oder einem geeigneten Ionenaustauscherreagens und Salze mit Basen durch Behandeln mit einer geeigneten Base oder einem geeigneten Ionenaustauscherreagens.

Salze von Verbindungen der Formel (I) können in üblicher Weise in die freien Verbindungen der Formel (I) überführt werden, Säureadditionssalze z. B. durch Behandeln mit einem geeigneten basischen Mittel oder einem geeigneten Ionenaustauscherreagens und Salze mit Basen z. B. durch Behandeln mit einer geeigneten Säure oder einem geeigneten Ionenaustauscherreagens.

Salze von Verbindungen der Formel (I) können in an sich bekannter Weise in andere Salze Verbindungen der Formel (I) umgewandelt werden, Säureadditionssalze beispielsweise in andere Säureadditionssalze, z. B. durch Behandeln eines Salzes einer anorganischen Säure, wie eines Hydrochlorids, mit einem geeigneten Metallsalz, wie einem Natrium-, Barium- oder Silbersalz, einer Säure, z. B. mit Silberacetat, in einem geeigneten Lösungsmittel, in welchem ein sich bildendes anorganisches Salz, z. B. Silberchlorid, unlöslich ist und damit aus dem Reaktionsgemisch ausscheidet.

Je nach Verfahrensweise bzw. Reaktionsbedingungen können die Verbindungen der Formel (I) mit salzbildenden Eigenschaften in freier Form oder in Form von Salzen erhalten werden.

Die Verbindungen der Formel (I) können in Form eines der möglichen Isomeren oder als Gemisch derselben, z. B. je nach Anzahl, absoluter und relativer Konfiguration der asymmetrischen Kohlenstoffatome als reine Isomere, wie Antipoden und/oder Diastereomere, oder als Isomerengemische, wie Enantiomerengemische, z. B. Racemate, Diastereomerengemische oder Racematgemische, vorliegen; die Erfindung betrifft sowohl die reinen Isomeren als auch alle möglichen Isomerengemische und ist vor- und nachstehend jeweils entsprechend zu verstehen, auch wenn stereochemische Einzelheiten nicht in jedem Fall speziell erwähnt werden.

Verfahrensgemäß – je nach Wahl der Ausgangsstoffe und Arbeitsweisen – oder anderweitig erhältliche Diastereomerengemische und Racematgemische von Verbindungen der Formeln (I) können auf Grund der physikalisch-chemischen Unterschiede der Bestandteile in bekannter Weise in die reinen Diastereomeren oder Racemate aufgetrennt werden, beispielsweise durch fraktionierte Kristallisation, Destillation und/oder Chromatographie.

Entsprechend erhältliche Enantiomerengemische, wie Racemate, lassen sich nach bekannten Methoden in die optischen Antipoden zerlegen, beispielsweise durch Umkristallisation aus einem optisch aktiven Lösungsmittel, durch Chromatographie an chiralen Adsorbentien, z. B. Hochdruckflüssigkeitschromatographie (HPLC) an Acetylcellulose, mit Hilfe von geeigneten Mikroorganismen, durch Spaltung mit spezifischen, immobilisierten Enzymen, über die Bildung von Einschlußverbindungen, z. B. unter Verwendung chiraler Kronenether, wobei nur ein Enantiomeres komplexiert wird.

Außer durch Auftrennung entsprechender Isomerengemische können reine Diastereomere bzw. Enantiomere erfindungsgemäß auch durch allgemein bekannte Methoden der diastereoselektiven bzw. enantioselektiven Synthese erhalten werden, z. B. indem man das erfindungsgemäße Verfahren mit Edukten mit entsprechend geeigneter Stereochemie ausführt.

Vorteilhaft isoliert bzw. synthetisiert man jeweils das biologisch wirksamere Isomere, z. B. Enantiomere, oder Isomerengemisch, z. B. Enantiomerengemisch, sofern die einzelnen Komponenten unterschiedliche biologische Wirksamkeit besitzen.

Die Verbindungen der Formel (I) können auch in Form ihrer Hydrate erhalten werden und/oder andere, beispielsweise gegebenenfalls zur Kristallisation von in fester Form vorliegenden Verbindungen verwendete, Lösungsmittel einschließen.

Die Erfindung betrifft alle diejenigen Ausführungsformen des Verfahrens, nach denen man von einer auf irgendeiner Stufe des Verfahrens als Ausgangs- oder Zwischenprodukt erhältlichen Verbindung ausgeht und alle oder einige der fehlenden Schritte durchführt oder einen Ausgangsstoff in Form eines Derivates bzw. Salzes und/oder seiner Racemate bzw. Antipoden verwendet oder insbesondere unter den Reaktionsbedingungen bildet.

Beim Verfahren der vorliegenden Erfindung werden vorzugsweise solche Ausgangsstoffe und Zwischenprodukte verwendet, welche zu den eingangs als besonders wertvoll geschilderten Verbindungen der Formel (I) führen.

Die Erfindung betrifft insbesondere die in den Beispielen H1 bis H4 beschriebenen Herstellungsverfahren.

Die erfindungsgemäßen Verbindungen der Formel (I) sind auf dem Gebiet der Schädlingsbekämpfung bei günstiger Warmblüter-, Fisch- und Pflanzenverträglichkeit bereits bei niedrigen Anwendungskonzentrationen präventiv und/oder kurativ wertvolle Wirkstoffe mit einem sehr günstigen bioziden Spektrum. Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe sind gegen alle oder einzelne Entwicklungsstadien von normal sensiblen, aber auch von resistenten, tierischen Schädlingen, wie Insekten oder Vertretern der Ordnung Acarina, wirksam. Die insektizide oder akarizide Wirkung der erfindungsgemäßen Wirkstoffe kann sich dabei direkt, d. h. in einer Abtötung der Schädlinge, welche unmittelbar oder erst nach einiger Zeit, beispielsweise bei einer Häutung, eintritt, oder indirekt, z. B. in einer verminderten Eiablage und/oder Schlupfrate, zeigen, wobei die gute Wirkung einer Abtötungsrate (Mortalität) von mindestens 50 bis 60% entspricht.

Zu den erwähnten tierischen Schädlingen gehören beispielsweise solche aus den Ordnungen Lepidoptera, Coleoptera, Orthoptera, Isoptera, Psocoptera, Anoplura, Mallophaga, Thysanoptera, Heteroptera, Homoptera, Hymenoptera, Diptera, Siphonaptera, Thysanura und Acarina, welche in der Europäischen Patentanmeldung EP-A-736,252 erwähnt sind. Die dort erwähnten Schädlinge sind daher per Referenz im vorliegenden Erfindungsgegenstand miteingeschlossen.

Mit den erfindungsgemäßen Wirkstoffen kann man insbesondere an Pflanzen, vor allem an Nutz- und Zierpflanzen in der Landwirtschaft, im Gartenbau und im Forst, oder an Teilen, wie Früchten, Blüten, Laubwerk, Stengeln, Knollen oder Wurzeln, solcher Pflanzen auftretende Schädlinge des erwähnten Typus bekämpfen, d. h. eindämmen oder vernichten, wobei zum Teil auch später zuwachsende Pflanzenteile noch gegen diese Schädlinge geschützt werden.

Als Zielkulturen kommen insbesondere Getreide, wie Weizen, Gerste, Roggen, Hafer, Reis, Mais oder Sorghum; Rüben, wie Zucker- oder Futterrüben; Obst, z. B. Kern-, Stein- und Beerenobst, wie Äpfel, Birnen, Pflaumen, Pfirsiche, Mandeln, Kirschen oder Beeren, z. B. Erdbeeren, Himbeeren oder Brombeeren; Hülsenfrüchte, wie Bohnen, Linsen, Erbsen oder Soja; Ölfrüchte, wie Raps, Senf, Mohn, Oliven, Sonnenblumen, Kokos, Rizinus, Kakao oder Erdnüsse; Gurgengewächse, wie Kürbisse, Gurken oder Melonen; Fasergrgewächse, wie Baumwolle, Flachs, Hanf oder Jute; Citrusfrüchte, wie Orangen, Zitronen, Pampelmusen oder Mandarinen; Gemüse, wie Spinat, Kopfsalat, Spargel, Kohlrarten, Möhren, Zwiebeln, Tomaten, Kartoffeln oder Paprika; Lorbeergrgewächse, wie Avocado, Cinnamonium oder Kampfer; sowie Tabak, Nüsse, Kaffee, Eierfrüchte, Zuckerrohr, Tee, Pfeffer, Weinreben, Hopfen, Bananengewächse, Naturkaukschukgrgewächse und Zierpflanzen in Betracht.

Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe eignen sich besonders zur Bekämpfung von *Nilaparvata lugens*, *Heliothis virescens*, *Scopodoptera littoralis*, *Diabrotica balteata*, *Panonychus ulmi* und *Tetranychus urticae* in Gemüse-, Obst- und Reiskulturen.

Weitere Anwendungsgebiete der erfindungsgemäßen Wirkstoffe sind der Schutz von Vorräten und Lagern und von Material sowie im Hygienesektor insbesondere der Schutz von Haus- und Nutztieren vor Schädlingen des erwähnten Typus.

Die Erfindung betrifft daher auch Schädlingsbekämpfungsmittel, wie, je nach angestrebten Zielen und gegebenen Verhältnissen zu wählende, emulgierbare Konzentrate, Suspensionskonzentrate, direkt versprüh- oder verdünnbare Lösungen, streichfähige Pasten, verdünnte Emulsionen, Spritzpulver, lösliche Pulver, dispergierbare Pulver, benetzbare Pulver, Stäubemittel, Granulate oder Verkapseln polymeren Stoffen, welche – mindestens – einen der erfindungsgemäßen Wirkstoffe enthalten.

Der Wirkstoff wird in diesen Mitteln in reiner Form, ein fester Wirkstoff z. B. in einer speziellen Korngröße, oder vorzugsweise zusammen mit – mindestens – einem der in der Formulierungstechnik üblichen Hilfsstoffe, wie Streckmitteln, z. B. Lösungsmitteln oder festen Trägerstoffen, oder wie oberflächenaktiven Verbindungen (Tensiden), eingesetzt.

Als Hilfsstoffe, wie Lösungsmittel, feste Trägerstoffe, oberflächenaktive Verbindungen, nichtionische Tenside, kationische Tenside, anionische Tenside und weitere Hilfsstoffe in erfindungsgemäß eingesetzten Mitteln, kommen beispielsweise die gleichen in Frage, wie sie in EP-A-736,252 beschrieben sind.

Die Mittel enthalten in der Regel 0,1 bis 99%, insbesondere 0,1 bis 95%, Wirkstoff und 1 bis 99,9%, insbesondere 5 bis 99,9%, – mindestens – eines festen oder flüssigen Hilfsstoffes, wobei in der Regel 0 bis 25%, insbesondere 0,1 bis 20%, der Mittel Tenside sein können (% bedeutet jeweils Gewichtsprozent). Während als Handelsware eher konzentrierte Mittel bevorzugt werden, verwendet der Endverbraucher in der Regel verdünnte Mittel, die wesentlich geringere Wirkstoffkonzentrationen aufweisen. Bevorzugte Mittel setzen sich insbesondere folgendermaßen zusammen (% = Gewichtsprozent):

Emulgierbare Konzentrate

Wirkstoff: 1 bis 90%, vorzugsweise 5 bis 20%

Tensid: 1 bis 30%, vorzugsweise 10 bis 20%

Lösungsmittel: 5 bis 98%, vorzugsweise 70 bis 85%

Stäubemittel

Wirkstoff: 0,1 bis 10%, vorzugsweise 0,1 bis 1%

fester Trägerstoff: 99,9 bis 90%, vorzugsweise 99,9 bis 99%

Suspensionskonzentrate

Wirkstoff: 5 bis 75%, vorzugsweise 10 bis 50%

Wasser: 94 bis 24%, vorzugsweise 88 bis 30%

- 5 Tensid: 1 bis 40%, vorzugsweise 2 bis 30%

Benetzbare Pulver

Wirkstoff: 0,5 bis 90%, vorzugsweise 1 bis 80%

- 10 Tensid: 0,5 bis 20%, vorzugsweise 1 bis 15%

fester Trägerstoff: 5 bis 99%, vorzugsweise 15 bis 98%

Granulate

- 15 Wirkstoff: 0,5 bis 30%, vorzugsweise 3 bis 15%

fester Trägerstoff: 99,5 bis 70%, vorzugsweise 97 bis 85%.

Die Wirkung der erfindungsgemäßen Mittel läßt sich durch Zusatz von anderen insektiziden Wirkstoffen wesentlich verbreitern und an gegebene Umstände anpassen. Als Wirkstoff-Zusätze kommen dabei z. B. Vertreter der folgenden Wirkstoffklassen in Betracht:

- 20 Organische Phosphorverbindungen, Nitrophenole und Derivate, Formamidine, Acylharnstoffe, Carbamate, Pyrethroide, Nitroenamine und Derivate, Pyrrole, Thioharnstoffe und Derivate, chlorierte Kohlenwasserstoffe und Bacillus thuringiensis-Präparate. Die erfindungsgemäßen Mittel können auch weitere feste oder flüssige Hilfsstoffe, wie Stabilisatoren, z. B. gegebenenfalls epoxidierte Pflanzenöle (z. B. epoxidiertes Kokosnußöl, Rapsöl oder Sojaöl), Entschäumer, z. B. Silikonöl, Konservierungsmittel, Viskositätsregulatoren, Bindemittel und/oder Haftmittel, sowie Düngemittel oder
25 andere Wirkstoffe zur Erzielung spezieller Effekte, z. B. Akarizide, Bakterizide, Fungizide, Nematizide, Molluskizide oder selektive Herbizide, enthalten.

Die erfindungsgemäßen Mittel werden in bekannter Weise hergestellt, bei Abwesenheit von Hilfsstoffen z. B. durch Mahlen, Sieben und/oder Pressen eines festen Wirkstoffs oder Wirkstoffgemisches, z. B. auf eine bestimmte Korngröße, und bei Anwesenheit von mindestens einem Hilfsstoff z. B. durch inniges Vermischen und/oder Vermahlen des Wirkstoffs oder Wirkstoffgemisches mit dem (den) Hilfsstoff(en). Diese Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäßen Mittel und die Verwendung der Verbindungen der Formel (I) zur Herstellung dieser Mittel bilden ebenfalls einen Gegenstand der Erfindung.

- Die Anwendungsverfahren für die Mittel, also die Verfahren zur Bekämpfung von Schädlingen des erwähnten Typus, wie, je nach angestrebten Zielen und gegebenen Verhältnissen zu wählendes, Versprühen, Vernebeln, Bestäuben, Bestreuen, Beizen, Streuen oder Gießen, und die Verwendung der Mittel zur Bekämpfung von Schädlingen des erwähnten Typus sind weitere Gegenstände der Erfindung. Typische Anwendungskonzentrationen liegen dabei zwischen 0,1 und 1000 ppm, bevorzugt zwischen 0,1 und 500 ppm, Wirkstoff. Die Aufwandmengen pro Hektar betragen im allgemeinen 1 bis 2000 g Wirkstoff pro Hektar, insbesondere 10 bis 1000 g/ha, vorzugsweise 20 bis 600 g/ha.

- Ein bevorzugtes Anwendungsverfahren auf dem Gebiet des Pflanzenschutzes ist das Aufbringen auf das Blattwerk der Pflanzen (Blattapplikation), wobei sich Applikationsfrequenz und Aufwandmenge auf den Befallsdruck des jeweiligen Schädlings ausrichten lassen. Der Wirkstoff kann aber auch durch das Wurzelwerk in die Pflanzen gelangen (systemische Wirkung), indem man den Standort der Pflanzen mit einem flüssigen Mittel trinkt oder den Wirkstoff in fester Form in den Standort der Pflanzen, z. B. in den Boden, einbringt, z. B. in Form von Granulat (Bodenapplikation). Bei Wasserreiskulturen kann man solche Granulate dem überfluteten Reisfeld zudosieren.

- 45 Die erfindungsgemäßen Mittel eignen sich auch für den Schutz von pflanzlichem Vermehrungsgut, z. B. Saatgut, wie Früchten, Knollen oder Körnern, oder Pflanzenstecklingen, vor tierischen Schädlingen. Das Vermehrungsgut kann dabei vor dem Ausbringen mit dem Mittel behandelt, Saatgut z. B. vor der Aussaat gebeizt, werden. Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe können auch auf Samenkörner aufgebracht werden (Coating), indem man die Körner entweder in einem flüssigen Mittel trinkt oder sie mit einem festen Mittel beschichtet. Das Mittel kann auch beim Ausbringen des Vermehrungsguts auf den Ort der Ausbringung, z. B. bei der Aussaat in die Saatzfurche, appliziert werden. Diese Behandlungsverfahren für pflanzliches Vermehrungsgut und das so behandelte pflanzliche Vermehrungsgut sind weitere Gegenstände der Erfindung.

Die folgenden Beispiele dienen der Erläuterung der Erfindung. Sie schränken die Erfindung nicht ein. Temperaturen sind in Grad Celsius angegeben.

55

Herstellungsbeispiele

Beispiel H1

- 60 Trifluormethansulfonsäure, 4-[(N'-Acetylhydrazino)-(4-chlorphenyl)methyl]ester

- 2,10 g 4-Chlor-4'-trifluormethansulfonyloxybenzophenon-N'-acetylhydrazon werden bei Raumtemperatur in 50 ml Tetrahydrofuran vorgelegt. Dann werden 1,38 g Natriumcyanborhydrid (85%ig) rasch zugegeben. Die entstandene Suspension wird 2 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. 3,80 g p-Toluolsulfonsäure Monohydrat in 20 ml Tetrahydrofuran werden so zugetropf, daß die Reaktionstemperatur 25°C nicht übersteigt. Die Mischung wird 4 Stunden bei Raumtemperatur weiter gerührt. Dann wird am Rotationsverdampfer zur Trockene eingedampft und der Rückstand in Wasser/Diethylether aufgenommen. Die wäßrige Phase wird abgetrennt und die organische Phase mit Natriumbicarbonatlösung und Salzsole gewaschen und über MgSO₄ getrocknet. Das Rohprodukt wird chromatographisch gereinigt. Man erhält die Ti-

65

telverbindung als Harz (Verbindung Nr. 1.2).

¹H-NMR (CDCl₃, 250 MHz): 7.5–7.2 (8H), 6.85 (NH), 5.30 (H-C), 4.95 (NH), 1.90 (CH₃).

Beispiel H2

Trifluormethansulfonsäure, 4-[(N'-Acetyl-N-methylhydrazino)-(4-bromphenyl)-methyl]ester

1,0 g 4-Brom-4'-trifluormethansulfonyloxybenzophenon-N'-acetyl-N-methylhydrazon werden in 45 ml Tetrahydrofu-
ran und 45 ml Methanol vorgelegt und 0.835 g Natriumcyanborhydrid bei Raumtemperatur rasch zugegeben. Die Mi-
schung wird 90 Minuten weitergerührt. Eine 10%ige HCl/Methanol-Lösung wird langsam zugetropft bis der pH-Wert 3
beträgt. Der Ansatz wird bei Raumtemperatur 3 Stunden nachgerührt, das Lösungsmittel Rotationsverdampfer abge-
dampft und der Rückstand in Wasser/Diethylether aufgenommen. Die wäßrige Phase wird abgetrennt und die organische
Phase mit Natriumbicarbonatlösung und Salzsole gewaschen und über MgSO₄ getrocknet. Das Rohprodukt wird chro-
matographisch gereinigt. Man erhält die Titelverbindung als farbloses Harz (Verbindung Nr. 1.1).

¹H-NMR (CDCl₃, 250 MHz): 7.55–7.20 (8H), 5.55 (NH), 5.25 (H-C + NH), 2.85 (N-CH₃), 2.05 (CH₃).

Beispiel H3

Trifluormethansulfonsäure, 4-[(4-Chlorphenyl)-(N,N'-diacetylhydrazino)-methyl]ester

0.76 g Trifluormethansulfonsäure, 4-[(N'-Acetylhydrazino)-(4-chlorphenyl)methyl]ester, 0.26 g Ethyldiisopropyla-
min, 30 mg 4-(Dimethylamino)pyridin und 30 mg 4-(Pyrrolidino)-pyridin werden in 30 ml Toluol vorgelegt. Dann wer-
den 0.16 g Acetylchlorid in 5 ml Toluol bei 0°C langsam zugetropft. Nach 1 Stunde läßt man die Temperatur der Reak-
tionsmischung auf Raumtemperatur ansteigen und läßt über Nacht rühren. Das Reaktionsgemisch wird mit Diethylether
verdünnt und mit Wasser gewaschen. Nach dem Trocknen über MgSO₄ und Einengen am Rotationsverdampfer wird das
Rohprodukt chromatographisch gereinigt. Man erhält auf diese Weise die Titelverbindung als Einzelisomeres mit einem
Smp. 138°–139°C (Verbindung Nr. 1.3).

Beispiel H4

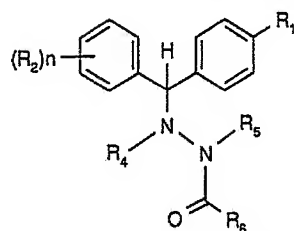
In analoger Weise wie in den Beispielen H1 bis H3 können auch die andern in Tabellen 1 bis 78 aufgeführten Beispiele
hergestellt werden. Die Schmelzpunkte unter "physikalische Daten" sind in °C angegeben.

Tabelle 1

Verbindungen der Formel

5

10



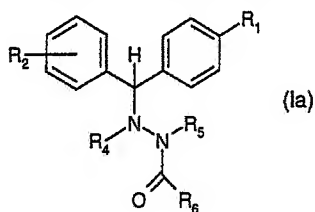
15

Nr.	R ₁	R ₂	R ₄	R ₅	R ₆	Phys.Daten
1.1	OSO ₂ CF ₃	4-Br	H	CH ₃	CH ₃	Harz
1.2	OSO ₂ CF ₃	4-Cl	H	H	CH ₃	Harz
20 1.3	OSO ₂ CF ₃	4-Cl	COCH ₃	H	CH ₃	Smpt.: 138-139
1.4	OSO ₂ CF ₃	4-Cl	H	H	C ₄ H ₉ -t	Harz
1.5	OSO ₂ CF ₃	4-Br	H	CH ₃	H	Smpt.: 122-125
25 1.6	OSO ₂ CF ₃	4-Cl	H	COCH ₃	C ₂ H ₅	Harz
1.7	OSO ₂ CF ₃	4-Cl	H	C ₂ H ₅	CH ₃	Smpt.: 107-108
1.8	OSO ₂ CF ₃	4-Cl	H	C ₂ H ₅	H	Harz
30 1.9	OSO ₂ CF ₃	4-Cl	H	COCH ₃	CH ₃	Harz
1.10	OSO ₂ CF ₃	4-Cl	H	C ₃ H ₇ -i	H	Harz
1.11	OSO ₂ CF ₃	4-SCH ₃	H	CH ₃	H	Harz
35 1.12	OCF ₃	4-Br	H	CH ₃	C ₃ H ₇ -i	Harz
1.13	OCF ₃	4-Br	H	CH ₃	CH ₃	Harz
1.14	OCF ₃	4-Cl	H	H	C ₆ H ₅	Smpt.: 97-101
40 1.15	OCF ₃	4-Cl	H	H	CH ₃	Harz
1.16	OCF ₃	4-Br	H	H	CH ₃	Harz
1.17	OSO ₂ CF ₃	4-Cl	H	COCH ₃	C ₃ H ₇ -n	Öl
1.18	OSO ₂ CF ₃	4-Cl	H	H	C ₃ H ₇ -n	Öl
45 1.19	OSO ₂ CF ₃	4-Cl	H	CH ₃	C ₂ H ₅	Harz
1.20	OSO ₂ CF ₃	4-Cl	H	CH ₃	C ₆ H ₅	Smpt.: 112-114
1.21	OSO ₂ CF ₃	4-Cl	H	CH ₃	C ₆ H ₅ -4-Cl	n _D ²² =1.5358
50 1.22	OSO ₂ CF ₃	4-Cl	COCH ₃	CH ₃	C ₆ H ₅	Smpt.: 102-103
1.23	OSO ₂ CF ₃	4-Cl	H	CH ₃		Öl
55 1.24	OSO ₂ CH ₃	4-Cl	H	CH ₃		Smpt.: 54-56
1.25	OSO ₂ CH ₃	4-Cl	H	CH ₃		Smpt.: 58-61
60 1.26	OSO ₂ CF ₃	4-Cl	H	CH ₃	C ₂ H ₅	
1.27	OSO ₂ CF ₃	4-Cl	H	CH ₃	C ₃ H ₇ -n	
1.28	OSO ₂ CF ₃	4-Cl	H	CH ₃	C ₅ H ₁₁ -n	
65 1.29	OSO ₂ CF ₃	4-Cl	H	CH ₃	C ₃ H ₇ -i	

Nr.	R ₁	R ₂	R ₄	R ₅	R ₆	Phys.Daten
1.30	OSO ₂ CF ₃	4-Cl	COCH ₃	CH ₃	CH ₃	5
1.31	OSO ₂ CF ₃	4-Cl	COCH ₃	CH ₃	C ₂ H ₅	
1.32	OSO ₂ CF ₃	4-Cl	COCH ₃	CH ₃	C ₃ H ₇ -n	
1.33	OSO ₂ CF ₃	4-Cl	COCH ₃	CH ₃	C ₅ H ₁₁ -n	10
1.34	OSO ₂ CF ₃	4-Cl	COCH ₃	CH ₃	C ₃ H ₇ -l	

Tabelle A

Verbindungen der allgemeinen Formel



Nr.	R ₁	R ₂	R ₄
A.1	OSO ₂ CF ₃	4-Cl	H
A.2	OSO ₂ CH ₃	4-Cl	H
A.3	OCF ₃	4-Cl	H
A.4	OCF ₂ Br	4-Cl	H
A.5	OCF ₂ Cl	4-Cl	H
A.6	CH ₂ SO ₂ CH ₃	4-Cl	H
A.7	CH ₂ SO ₂ CF ₃	4-Cl	H
A.8	OSO ₂ CF ₃	4-Br	H
A.9	OSO ₂ CH ₃	4-Br	H
A.10	OCF ₃	4-Br	H
A.11	OCF ₂ Br	4-Br	H
A.12	OCF ₂ Cl	4-Br	H
A.13	CH ₂ SO ₂ CH ₃	4-Br	H
A.14	CH ₂ SO ₂ CF ₃	4-Br	H
A.15	OSO ₂ CF ₃	4-CF ₃	H
A.16	OSO ₂ CH ₃	4-CF ₃	H
A.17	OCF ₃	4-CF ₃	H

DE 198 37 620 A 1

Nr.	R ₁	R ₂	R ₄
5	A.18 OCF ₂ Br	4-CF ₃	H
	A.19 OCF ₂ Cl	4-CF ₃	H
	A.20 CH ₂ SO ₂ CH ₃	4-CF ₃	H
	A.21 CH ₂ SO ₂ CF ₃	4-CF ₃	H
10	A.22 OSO ₂ CF ₃	4-SCH ₃	H
	A.23 OSO ₂ CH ₃	4-SCH ₃	H
	A.24 OCF ₃	4-SCH ₃	H
15	A.25 OCF ₂ Br	4-SCH ₃	H
	A.26 OCF ₂ Cl	4-SCH ₃	H
	A.27 CH ₂ SO ₂ CH ₃	4-SCH ₃	H
20	A.28 CH ₂ SO ₂ CF ₃	4-SCH ₃	H
	A.29 OSO ₂ CF ₃	4-C≡CH	H
	A.30 OSO ₂ CH ₃	4-C≡CH	H
	A.31 OCF ₃	4-C≡CH	H
25	A.32 OCF ₂ Br	4-C≡CH	H
	A.33 OCF ₂ Cl	4-C≡CH	H
	A.34 CH ₂ SO ₂ CH ₃	4-C≡CH	H
30	A.35 CH ₂ SO ₂ CF ₃	4-C≡CH	H
	A.36 OSO ₂ CF ₃	4-Cl	COCH ₃
	A.37 OSO ₂ CH ₃	4-Cl	COCH ₃
35	A.38 OCF ₃	4-Cl	COCH ₃
	A.39 OCF ₂ Br	4-Cl	COCH ₃
	A.40 OCF ₂ Cl	4-Cl	COCH ₃
	A.41 CH ₂ SO ₂ CH ₃	4-Cl	COCH ₃
40	A.42 CH ₂ SO ₂ CF ₃	4-Cl	COCH ₃
	A.43 OSO ₂ CF ₃	4-Br	COCH ₃
	A.44 OSO ₂ CH ₃	4-Br	COCH ₃
	A.45 OCF ₃	4-Br	COCH ₃
45	A.46 OCF ₂ Br	4-Br	COCH ₃
	A.47 OCF ₂ Cl	4-Br	COCH ₃
	A.48 CH ₂ SO ₂ CH ₃	4-Br	COCH ₃
50			
55			
60			
65			

DE 198 37 620 A 1

Nr.	R ₁	R ₂	R ₄	
A.49	CH ₂ SO ₂ CF ₃	4-Br	COCH ₃	
A.50	OSO ₂ CF ₃	4-CF ₃	COCH ₃	5
A.51	OSO ₂ CH ₃	4-CF ₃	COCH ₃	
A.52	OCF ₃	4-CF ₃	COCH ₃	
A.53	OCF ₂ Br	4-CF ₃	COCH ₃	10
A.54	OCF ₂ Cl	4-CF ₃	COCH ₃	
A.55	CH ₂ SO ₂ CH ₃	4-CF ₃	COCH ₃	
A.56	CH ₂ SO ₂ CF ₃	4-CF ₃	COCH ₃	15
A.57	OSO ₂ CF ₃	4-SCH ₃	COCH ₃	
A.58	OSO ₂ CH ₃	4-SCH ₃	COCH ₃	
A.59	OCF ₃	4-SCH ₃	COCH ₃	20
A.60	OCF ₂ Br	4-SCH ₃	COCH ₃	
A.61	OCF ₂ Cl	4-SCH ₃	COCH ₃	
A.62	CH ₂ SO ₂ CH ₃	4-SCH ₃	COCH ₃	
A.63	CH ₂ SO ₂ CF ₃	4-SCH ₃	COCH ₃	25
A.64	OSO ₂ CF ₃	4-C≡CH	COCH ₃	
A.65	OSO ₂ CH ₃	4-C≡CH	COCH ₃	30
A.66	OCF ₃	4-C≡CH	COCH ₃	
A.67	OCF ₂ Br	4-C≡CH	COCH ₃	
A.68	OCF ₂ Cl	4-C≡CH	COCH ₃	35
A.69	CH ₂ SO ₂ CH ₃	4-C≡CH	COCH ₃	
A.70	CH ₂ SO ₂ CF ₃	4-C≡CH	COCH ₃	
A.71	OSO ₂ CF ₃	4-Cl	COC ₆ H ₅	40
A.72	OSO ₂ CH ₃	4-Cl	COC ₆ H ₅	
A.73	OCF ₃	4-Cl	COC ₆ H ₅	
A.74	OCF ₂ Br	4-Cl	COC ₆ H ₅	45
A.75	OCF ₂ Cl	4-Cl	COC ₆ H ₅	
A.76	CH ₂ SO ₂ CH ₃	4-Cl	COC ₆ H ₅	
A.77	CH ₂ SO ₂ CF ₃	4-Cl	COC ₆ H ₅	
A.78	OSO ₂ CF ₃	4-Br	COC ₆ H ₅	50
A.79	OSO ₂ CH ₃	4-Br	COC ₆ H ₅	

55

60

65

Nr.	R ₁	R ₂	R ₄
5	A.80 OCF ₃	4-Br	COC ₆ H ₅
	A.81 OCF ₂ Br	4-Br	COC ₆ H ₅
	A.82 OCF ₂ Cl	4-Br	COC ₆ H ₅
	A.83 CH ₂ SO ₂ CH ₃	4-Br	COC ₆ H ₅
10	A.84 CH ₂ SO ₂ CF ₃	4-Br	COC ₆ H ₅
	A.85 OSO ₂ CF ₃	4-CF ₃	COC ₆ H ₅
	A.86 OSO ₂ CH ₃	4-CF ₃	COC ₆ H ₅
15	A.87 OCF ₃	4-CF ₃	COC ₆ H ₅
	A.88 OCF ₂ Br	4-CF ₃	COC ₆ H ₅
	A.89 OCF ₂ Cl	4-CF ₃	COC ₆ H ₅
20	A.90 CH ₂ SO ₂ CH ₃	4-CF ₃	COC ₆ H ₅
	A.91 CH ₂ SO ₂ CF ₃	4-CF ₃	COC ₆ H ₅
	A.92 OSO ₂ CF ₃	4-SCH ₃	COC ₆ H ₅
25	A.93 OSO ₂ CH ₃	4-SCH ₃	COC ₆ H ₅
	A.94 OCF ₃	4-SCH ₃	COC ₆ H ₅
	A.95 OCF ₂ Br	4-SCH ₃	COC ₆ H ₅
	A.96 OCF ₂ Cl	4-SCH ₃	COC ₆ H ₅
30	A.97 CH ₂ SO ₂ CH ₃	4-SCH ₃	COC ₆ H ₅
	A.98 CH ₂ SO ₂ CF ₃	4-SCH ₃	COC ₆ H ₅
	A.99 OSO ₂ CF ₃	4-C≡CH	COC ₆ H ₅
35	A.100 OSO ₂ CH ₃	4-C≡CH	COC ₆ H ₅
	A.101 OCF ₃	4-C≡CH	COC ₆ H ₅
	A.102 OCF ₂ Br	4-C≡CH	COC ₆ H ₅
40	A.103 OCF ₂ Cl	4-C≡CH	COC ₆ H ₅
	A.104 CH ₂ SO ₂ CH ₃	4-C≡CH	COC ₆ H ₅
45	A.105 CH ₂ SO ₂ CF ₃	4-C≡CH	COC ₆ H ₅

Tabelle 2

Verbindungen der allgemeinen Formel (Ia), worin R₅ H und R₆ H ist und R₁, R₂ und R₄ jeweils einer Zeile der Tabelle A entsprechen.

Tabelle 3

Verbindungen der allgemeinen Formel (Ia), worin R₅ H und R₆ CH₃ ist und R₁, R₂ und R₄ jeweils einer Zeile der Tabelle A entsprechen.

Tabelle 4

Verbindungen der allgemeinen Formel (Ia), worin R₅ H und R₆ C₂H₅ ist und R₁, R₂ und R₄ jeweils einer Zeile der Tabelle A entsprechen.

Tabelle 5

Verbindungen der allgemeinen Formel (Ia), worin R₅ H und R₆ C₃H₅-c ist und R₁, R₂ und R₄ jeweils einer Zeile der Tabelle A entsprechen.

DE 198 37 620 A 1

Verbindungen der allgemeinen Formel (Ia), worin R_5 H und R_6 C_3H_7-n ist und R_1 , R_2 und R_4 jeweils einer Zeile der Tabelle A entsprechen.	5
Tabelle 6	
Verbindungen der allgemeinen Formel (Ia), worin R_5 H und R_6 C_3H_7-i ist und R_1 , R_2 und R_4 jeweils einer Zeile der Tabelle A entsprechen.	10
Tabelle 7	
Verbindungen der allgemeinen Formel (Ia), worin R_5 H und R_6 C_4H_9-t ist und R_1 , R_2 und R_4 jeweils einer Zeile der Tabelle A entsprechen.	15
Tabelle 8	
Verbindungen der allgemeinen Formel (Ia), worin R_5 H und R_6 C_6H_5 ist und R_1 , R_2 und R_4 jeweils einer Zeile der Tabelle A entsprechen.	20
Tabelle 9	
Verbindungen der allgemeinen Formel (Ia), worin R_5 H und R_6 4-Cl- C_6H_4 ist und R_1 , R_2 und R_4 jeweils einer Zeile der Tabelle A entsprechen.	25
Tabelle 10	
Verbindungen der allgemeinen Formel (Ia), worin R_5 H und R_6 $COOC_2H_5$ ist und R_1 , R_2 und R_4 jeweils einer Zeile der Tabelle A entsprechen.	30
Tabelle 11	
Verbindungen der allgemeinen Formel (Ia), worin R_5 H und R_6 OC_2H_5 ist und R_1 , R_2 und R_4 jeweils einer Zeile der Tabelle A entsprechen.	35
Tabelle 12	
Verbindungen der allgemeinen Formel (Ia), worin R_5 CH_3 und R_6 H ist und R_1 , R_2 und R_4 jeweils einer Zeile der Tabelle A entsprechen.	40
Tabelle 13	
Verbindungen der allgemeinen Formel (Ia), worin R_5 CH_3 und R_6 CH_3 ist und R_1 , R_2 und R_4 jeweils einer Zeile der Tabelle A entsprechen.	45
Tabelle 14	
Verbindungen der allgemeinen Formel (Ia), worin R_5 CH_3 und R_6 C_2H_5 ist und R_1 , R_2 und R_4 jeweils einer Zeile der Tabelle A entsprechen.	50
Tabelle 15	
Verbindungen der allgemeinen Formel (Ia), worin R_5 CH_3 und R_6 C_3H_5-c ist und R_1 , R_2 und R_4 jeweils einer Zeile der Tabelle A entsprechen.	55
Tabelle 16	
Verbindungen der allgemeinen Formel (Ia), worin R_5 CH_3 und R_6 C_3H_7-n ist und R_1 , R_2 und R_4 jeweils einer Zeile der Tabelle A entsprechen.	60
Tabelle 17	
Verbindungen der allgemeinen Formel (Ia), worin R_5 CH_3 und R_6 C_3H_7-i ist und R_1 , R_2 und R_4 jeweils einer Zeile der Tabelle A entsprechen.	65
Tabelle 18	
Verbindungen der allgemeinen Formel (Ia), worin R_5 CH_3 und R_6 C_4H_9-t ist und R_1 , R_2 und R_4 jeweils einer Zeile der	
Tabelle 19	

Tabelle A entsprechen.

Tabelle 20

- 5 Verbindungen der allgemeinen Formel (Ia), worin R_5 CH_3 und R_6 C_6H_5 ist und R_1 , R_2 und R_4 jeweils einer Zeile der Tabelle A entsprechen.

Tabelle 21

- 10 Verbindungen der allgemeinen Formel (Ia), worin R_5 CH_3 und R_6 $4\text{-Cl-C}_6\text{H}_4$ ist und R_1 , R_2 und R_4 jeweils einer Zeile der Tabelle A entsprechen.

Tabelle 22

- 15 Verbindungen der allgemeinen Formel (Ia), worin R_5 CH_3 und R_6 COOC_2H_5 ist und R_1 , R_2 und R_4 jeweils einer Zeile der Tabelle A entsprechen.

Tabelle 23

- 20 Verbindungen der allgemeinen Formel (Ia), worin R_5 CH_3 und R_6 OC_2H_5 ist und R_1 , R_2 und R_4 jeweils einer Zeile der Tabelle A entsprechen.

Tabelle 24

- 25 Verbindungen der allgemeinen Formel (Ia), worin R_5 C_2H_5 und R_6 H ist und R_1 , R_2 und R_4 jeweils einer Zeile der Tabelle A entsprechen.

Tabelle 25

- 30 Verbindungen der allgemeinen Formel (Ia), worin R_5 C_2H_5 und R_6 CH_3 ist und R_1 , R_2 und R_4 jeweils einer Zeile der Tabelle A entsprechen.

Tabelle 26

- 35 Verbindungen der allgemeinen Formel (Ia), worin R_5 C_2H_5 und R_6 C_2H_5 ist und R_1 , R_2 und R_4 jeweils einer Zeile der Tabelle A entsprechen.

Tabelle 27

- 40 Verbindungen der allgemeinen Formel (Ia), worin R_5 C_2H_5 und R_6 $\text{C}_3\text{H}_5\text{-c}$ ist und R_1 , R_2 und R_4 jeweils einer Zeile der Tabelle A entsprechen.

Tabelle 28

- 45 Verbindungen der allgemeinen Formel (Ia), worin R_5 C_2H_5 und R_6 $\text{C}_3\text{H}_7\text{-n}$ ist und R_1 , R_2 und R_4 jeweils einer Zeile der Tabelle A entsprechen.

Tabelle 29

- 50 Verbindungen der allgemeinen Formel (Ia), worin R_5 C_2H_5 und R_6 $\text{C}_3\text{H}_7\text{-i}$ ist und R_1 , R_2 und R_4 jeweils einer Zeile der Tabelle A entsprechen.

Tabelle 30

- 55 Verbindungen der allgemeinen Formel (Ia), worin R_5 C_2H_5 und R_6 $\text{C}_4\text{H}_9\text{-t}$ ist und R_1 , R_2 und R_4 jeweils einer Zeile der Tabelle A entsprechen.

Tabelle 31

- 60 Verbindungen der allgemeinen Formel (Ia), worin R_5 C_2H_5 und R_6 C_6H_5 ist und R_1 , R_2 und R_4 jeweils einer Zeile der Tabelle A entsprechen.

Tabelle 32

- 65 Verbindungen der allgemeinen Formel (Ia), worin R_5 C_2H_5 und R_6 $4\text{-Cl-C}_6\text{H}_4$ ist und R_1 , R_2 und R_4 jeweils einer Zeile der Tabelle A entsprechen.

DE 198 37 620 A 1

Tabelle 33	
Verbindungen der allgemeinen Formel (Ia), worin R_5 C_2H_5 und R_6 $COOC_2H_5$ ist und R_1 , R_2 und R_4 jeweils einer Zeile der Tabelle A entsprechen.	5
Tabelle 34	
Verbindungen der allgemeinen Formel (Ia), worin R_5 C_2H_5 und R_6 OC_2H_5 ist und R_1 , R_2 und R_4 jeweils einer Zeile der Tabelle A entsprechen.	10
Tabelle 35	
Verbindungen der allgemeinen Formel (Ia), worin R_5 $COCH_3$ und R_6 H ist und R_1 , R_2 und R_4 jeweils einer Zeile der Tabelle A entsprechen.	15
Tabelle 36	
Verbindungen der allgemeinen Formel (Ia), worin R_5 $COCH_3$ und R_6 CH_3 ist und R_1 , R_2 und R_4 jeweils einer Zeile der Tabelle A entsprechen.	20
Tabelle 37	
Verbindungen der allgemeinen Formel (Ia), worin R_5 $COCH_3$ und R_6 C_2H_5 ist und R_1 , R_2 und R_4 jeweils einer Zeile der Tabelle A entsprechen.	25
Tabelle 38	
Verbindungen der allgemeinen Formel (Ia), worin R_5 $COCH_3$ und R_6 C_3H_5 -c ist und R_1 , R_2 und R_4 jeweils einer Zeile der Tabelle A entsprechen.	30
Tabelle 39	
Verbindungen der allgemeinen Formel (Ia), worin R_5 $COCH_3$ und R_6 C_3H_7 -n ist und R_1 , R_2 und R_4 jeweils einer Zeile der Tabelle A entsprechen.	35
Tabelle 40	
Verbindungen der allgemeinen Formel (Ia), worin R_5 $COCH_3$ und R_6 C_3H_7 -i ist und R_1 , R_2 und R_4 jeweils einer Zeile der Tabelle A entsprechen.	40
Tabelle 41	
Verbindungen der allgemeinen Formel (Ia), worin R_5 $COCH_3$ und R_6 C_4H_9 -t ist und R_1 , R_2 und R_4 jeweils einer Zeile der Tabelle A entsprechen.	45
Tabelle 42	
Verbindungen der allgemeinen Formel (Ia), worin R_5 $COCH_3$ und R_6 C_6H_5 ist und R_1 , R_2 und R_4 jeweils einer Zeile der Tabelle A entsprechen.	50
Tabelle 43	
Verbindungen der allgemeinen Formel (Ia), worin R_5 $COCH_3$ und R_6 $4\text{-Cl-C}_6\text{H}_4$ ist und R_1 , R_2 und R_4 jeweils einer Zeile der Tabelle A entsprechen.	55
Tabelle 44	
Verbindungen der allgemeinen Formel (Ia), worin R_5 $COCH_3$ und R_6 $COOC_2H_5$ ist und R_1 , R_2 und R_4 jeweils einer Zeile der Tabelle A entsprechen.	60
Tabelle 45	
Verbindungen der allgemeinen Formel (Ia), worin R_5 $COCH_3$ und R_6 OC_2H_5 ist und R_1 , R_2 und R_4 jeweils einer Zeile der Tabelle A entsprechen.	65
Tabelle 46	
Verbindungen der allgemeinen Formel (Ia), worin R_5 CHO und R_6 H ist und R_1 , R_2 und R_4 jeweils einer Zeile der Ta-	

belle A entsprechen.

Tabelle 47

- 5 Verbindungen der allgemeinen Formel (Ia), worin R_5 CHO und R_6 CH₃ ist und R_1 , R_2 und R_4 jeweils einer Zeile der Tabelle A entsprechen.

Tabelle 48

- 10 Verbindungen der allgemeinen Formel (Ia), worin R_5 CHO und R_6 C₂H₅ ist und R_1 , R_2 und R_4 jeweils einer Zeile der Tabelle A entsprechen.

Tabelle 49

- 15 Verbindungen der allgemeinen Formel (Ia), worin R_5 CHO und R_6 C₃H₅-c ist und R_1 , R_2 und R_4 jeweils einer Zeile der Tabelle A entsprechen.

Tabelle 50

- 20 Verbindungen der allgemeinen Formel (Ia), worin R_5 CHO und R_6 C₃H₇-n ist und R_1 , R_2 und R_4 jeweils einer Zeile der Tabelle A entsprechen.

Tabelle 51

- 25 Verbindungen der allgemeinen Formel (Ia), worin R_5 CHO und R_6 C₃H₇-i ist und R_1 , R_2 und R_4 jeweils einer Zeile der Tabelle A entsprechen.

Tabelle 52

- 30 Verbindungen der allgemeinen Formel (Ia), worin R_5 CHO und R_6 C₄H₉-t ist und R_1 , R_2 und R_4 jeweils einer Zeile der Tabelle A entsprechen.

Tabelle 53

- 35 Verbindungen der allgemeinen Formel (Ia), worin R_5 CHO und R_6 C₆H₅ ist und R_1 , R_2 und R_4 jeweils einer Zeile der Tabelle A entsprechen.

Tabelle 54

- 40 Verbindungen der allgemeinen Formel (Ia), worin R_5 CHO und R_6 4-Cl-C₆H₄ ist und R_1 , R_2 und R_4 jeweils einer Zeile der Tabelle A entsprechen.

Tabelle 55

- 45 Verbindungen der allgemeinen Formel (Ia), worin R_5 CHO und R_6 COOC₂H₅ ist und R_1 , R_2 und R_4 jeweils einer Zeile der Tabelle A entsprechen.

Tabelle 56

- 50 Verbindungen der allgemeinen Formel (Ia), worin R_5 CHO und R_6 OC₂H₅ ist und R_1 , R_2 und R_4 jeweils einer Zeile der Tabelle A entsprechen.

Tabelle 57

- 55 Verbindungen der allgemeinen Formel (Ia), worin R_5 CF₃ und R_6 H ist und R_1 , R_2 und R_4 jeweils einer Zeile der Tabelle A entsprechen.

Tabelle 58

- 60 Verbindungen der allgemeinen Formel (Ia), worin R_5 CF₃ und R_6 CH₃ ist und R_1 , R_2 und R_4 jeweils einer Zeile der Tabelle A entsprechen.

Tabelle 59

- 65 Verbindungen der allgemeinen Formel (Ia), worin R_5 CF₃ und R_6 C₂H₅ ist und R_1 , R_2 und R_4 jeweils einer Zeile der Tabelle A entsprechen.

DE 198 37 620 A 1

Tabelle 60	
Verbindungen der allgemeinen Formel (Ia), worin R_5 CF_3 und R_6 C_3H_5 -c ist und R_1 , R_2 und R_4 jeweils einer Zeile der Tabelle A entsprechen.	5
Tabelle 61	
Verbindungen der allgemeinen Formel (Ia), worin R_5 CF_3 und R_6 C_3H_7 -n ist und R_1 , R_2 und R_4 jeweils einer Zeile der Tabelle A entsprechen.	10
Tabelle 62	
Verbindungen der allgemeinen Formel (Ia), worin R_5 CF_3 und R_6 C_3H_7 -i ist und R_1 , R_2 und R_4 jeweils einer Zeile der Tabelle A entsprechen.	15
Tabelle 63	
Verbindungen der allgemeinen Formel (Ia), worin R_5 CF_3 und R_6 C_4H_9 -t ist und R_1 , R_2 und R_4 jeweils einer Zeile der Tabelle A entsprechen.	20
Tabelle 64	
Verbindungen der allgemeinen Formel (Ia), worin R_5 CF_3 und R_6 C_6H_5 ist und R_1 , R_2 und R_4 jeweils einer Zeile der Tabelle A entsprechen.	25
Tabelle 65	
Verbindungen der allgemeinen Formel (Ia), worin R_5 CF_3 und R_6 4-Cl- C_6H_4 ist und R_1 , R_2 und R_4 jeweils einer Zeile der Tabelle A entsprechen.	30
Tabelle 66	
Verbindungen der allgemeinen Formel (Ia), worin R_5 CF_3 und R_6 $COOC_2H_5$ ist und R_1 , R_2 und R_4 jeweils einer Zeile der Tabelle A entsprechen.	35
Tabelle 67	
Verbindungen der allgemeinen Formel (Ia), worin R_5 CF_3 und R_6 OC_2H_5 ist und R_1 , R_2 und R_4 jeweils einer Zeile der Tabelle A entsprechen.	40
Tabelle 68	
Verbindungen der allgemeinen Formel (Ia), worin R_5 CH_2OCH_3 und R_6 H ist und R_1 , R_2 und R_4 jeweils einer Zeile der Tabelle A entsprechen.	45
Tabelle 69	
Verbindungen der allgemeinen Formel (Ia), worin R_5 CH_2OCH_3 und R_6 CH_3 ist und R_1 , R_2 und R_4 jeweils einer Zeile der Tabelle A entsprechen.	50
Tabelle 70	
Verbindungen der allgemeinen Formel (Ia), worin R_5 CH_2OCH_3 und R_6 C_2H_5 ist und R_1 , R_2 und R_4 jeweils einer Zeile der Tabelle A entsprechen.	55
Tabelle 71	
Verbindungen der allgemeinen Formel (Ia), worin R_5 CH_2OCH_3 und R_6 C_3H_5 -c ist und R_1 , R_2 und R_4 jeweils einer Zeile der Tabelle A entsprechen.	60
Tabelle 72	
Verbindungen der allgemeinen Formel (Ia), worin R_5 CH_2OCH_3 und R_6 C_3H_7 -n ist und R_1 , R_2 und R_4 jeweils einer Zeile der Tabelle A entsprechen.	65
Tabelle 73	
Verbindungen der allgemeinen Formel (Ia), worin R_5 CH_2OCH_3 und R_6 C_3H_7 -i ist und R_1 , R_2 und R_4 jeweils einer	

Zeile der Tabelle A entsprechen.

Tabelle 74

- 5 Verbindungen der allgemeinen Formel (Ia), worin R_5 CH_2OCH_3 und R_6 C_4H_9 -t ist und R_1 , R_2 und R_4 jeweils einer Zeile der Tabelle A entsprechen.

Tabelle 75

- 10 Verbindungen der allgemeinen Formel (Ia), worin R_5 CH_2OCH_3 und R_6 C_6H_5 ist und R_1 , R_2 und R_4 jeweils einer Zeile der Tabelle A entsprechen.

Tabelle 76

- 15 Verbindungen der allgemeinen Formel (Ia), worin R_5 CH_2OCH_3 und R_6 4-Cl- C_6H_4 ist und R_1 , R_2 und R_4 jeweils einer Zeile der Tabelle A entsprechen.

Tabelle 77

- 20 Verbindungen der allgemeinen Formel (Ia), worin R_5 CH_2OCH_3 und R_6 COOC_2H_5 ist und R_1 , R_2 und R_4 jeweils einer Zeile der Tabelle A entsprechen.

Tabelle 78

- 25 Verbindungen der allgemeinen Formel (Ia), worin R_5 CH_2OCH_3 und R_6 OC_2H_5 ist und R_1 , R_2 und R_4 jeweils einer Zeile der Tabelle A entsprechen.

Formulierungsbeispiele (% = Gewichtsprozent)

30	<u>Beispiel F1: Emulsions-Konzentrate</u>	a)	b)	c)
	Wirkstoff	25%	40%	50%
	Calciumdodecylbenzolsulfonat	5%	8%	6%
35	Ricinusölpolyethylenglykoether (36 mol EO)	5%	-	-
	Tributylphenolpolyethylenglykoether (30 mol EO)	-	12%	4%
	Cyclohexanon	-	15%	20%
40	Xylolgemisch	65%	25%	20%

Mischen von fein gemahlenem Wirkstoff und Zusatzstoffen ergibt ein Emulsions-Konzentrat, das durch Verdünnen mit Wasser Emulsionen gewünschter Konzentration liefert.

45	<u>Beispiel F2: Lösungen</u>	a)	b)	c)	d)
	Wirkstoff	80%	10%	5%	95%
50	Ethylenglykolmonomethylether	20%	-	-	-
	Polyethylenglykol (MG 400)	-	70%	-	-
	N-Methylpyrrolid-2-on	-	20%	-	-
55	Epoxidiertes Kokosnussöl	-	-	1%	5%
	Benzin (Siedegrenzen: 160-190°)	-	-	94%	-

60 Mischen von fein gemahlenem Wirkstoff und Zusatzstoffen ergibt eine Lösung, die zur Anwendung in Form kleinster Tropfen geeignet ist.

65

Beispiel F3: Granulate

	a)	b)	c)	d)
Wirkstoff	5%	10%	8%	21%
Kaolin	94%	-	79%	54%
Hochdisperse Kieselsäure	1%	-	13%	7%
Attapulgit	-	90%	-	18%

Der Wirkstoff wird in Dichlormethan gelöst, die Lösung auf das Trägerstoffgemisch aufgesprüht und das Lösungsmittel im Vakuum abgedampft.

Weitere Beispiele von Stäubemitteln, Spritzpulvern, Emulsions-Konzentraten, Extruder-Granulaten, Umhüllungs-Granulaten und Suspensions-Konzentraten sind von der Art, wie sie in EP-A-736,252, Beispiele F4 bis F10, erwähnt sind.

Biologische Beispiele**Beispiel B1****Wirkung gegen Spodoptera littoralis Raupen**

Junge Sojapflanzen werden mit einer wäßrigen Emulsions-Spritzbrühe, die 400 ppm des Wirkstoffes enthält, besprüht. Nach dem Antrocknen des Spritzbelages werden die Sojapflanzen mit 10 Raupen des dritten Stadiums von Spodoptera littoralis besiedelt und in einen Plastikbehälter gegeben. 3 Tage später erfolgt die Auswertung. Aus dem Vergleich der Anzahl toter Raupen und des Frasschadens auf den behandelten zu denjenigen auf unbehandelten Pflanzen wird die prozentuale Reduktion der Population bzw. die prozentuale Reduktion des Frasschadens (% Wirkung) bestimmt.

Die Verbindungen der Tabelle 1 bis 78 zeigen eine gute Wirkung gegen Spodoptera littoralis in diesem Test. Insbesondere die Verbindungen 1.1 bis 1.25 zeigen eine Wirkung über 80%.

Beispiel B2**Wirkung gegen Heliothis virescens Raupen**

Junge Sojapflanzen werden mit einer wäßrigen Emulsions-Spritzbrühe, die 400 ppm des Wirkstoffes enthält, besprüht. Nach dem Antrocknen des Spritzbelages werden die Sojapflanzen mit 10 Raupen des ersten Stadiums von Heliothis virescens besiedelt und in einen Plastikbehälter gegeben. 6 Tage später erfolgt die Auswertung. Aus dem Vergleich der Anzahl toter Raupen und des Frasschadens auf den behandelten zu denjenigen auf den unbehandelten Pflanzen wird die prozentuale Reduktion der Population bzw. die prozentuale Reduktion des Frasschadens (% Wirkung) bestimmt.

Die Verbindungen der Tabellen 1 bis 78 zeigen eine gute Wirkung gegen Heliothis virescens in diesem Test. Insbesondere die Verbindungen 1.1 bis 1.25 zeigen eine Wirkung über 80%.

Beispiel B3**Ovicide Wirkung auf Heliothis virescens**

Auf Filterpapier abgelegte Eier von Heliothis virescens werden für kurze Zeit in eine acetonisch-wäßrige Testlösung, die 400 ppm des zu prüfenden Wirkstoffes enthält, eingetaucht. Nach dem Antrocknen der Testlösung werden die Eier in Petrischalen inkubiert. Nach 6 Tagen wird der prozentuale Schlupf der Eier im Vergleich zu unbehandelten Kontrollansätzen ausgewertet (% Schlupfreduktion).

Verbindungen gemäß Tabellen 1 bis 78 zeigen in diesem Test gute Wirkung gegen Heliothis virescens. Insbesondere die Verbindungen 1.1 bis 1.25 zeigen eine Wirkung über 80%.

Beispiel B4**Wirkung gegen Diabrotica balteata Larven**

Maiskeimlinge werden mit einer wäßrigen Emulsions-Spritzbrühe, die 400 ppm des Wirkstoffes enthält, besprüht. Nach dem Antrocknen des Spritzbelages werden die Maiskeimlinge mit 10 Larven von Diabrotica balteata des zweiten Stadiums besiedelt und in einen Plastikbehälter gegeben. 6 Tage später erfolgt die Auswertung. Aus dem Vergleich der Anzahl toter Larven auf den behandelten zu denjenigen auf den unbehandelten Pflanzen wird die prozentuale Reduktion der Population (% Wirkung) bestimmt.

Die Verbindungen der Tabellen 1 bis 78 zeigen eine gute Wirkung gegen Diabrotica balteata in diesem Test. Insbesondere die Verbindungen 1.1 bis 1.25 zeigen eine Wirkung über 80%.

- R_7 C₁-C₈-Alkyl oder Halogen-C₁-C₈-alkyl;
 R_9 H, C₁-C₈-Alkyl oder Halogen-C₁-C₈-alkyl;
 R_{10} und R_{11} unabhängig voneinander H, C₁-C₈-Alkyl, Halogen-C₁-C₈-alkyl, C₃-C₈-Alkenyl, C₃-C₈-Alkynyl, C₁-C₈-Alkoxy oder Phenyl;
 R_{12} H, C₁-C₈-Alkyl, Halogen-C₁-C₈-alkyl; C₃-C₆-Cycloalkyl, C₃-C₈-Alkenyl, C₃-C₆-Alkynyl, Phenyl; und 5
Y O oder S bedeuten;
und gegebenenfalls ihre möglichen E/Z-Isomeren, E/Z-Isomerengemische und/oder Tautomeren, jeweils in freier Form oder in Salzform.
2. Eine Verbindung gemäß Anspruch 1 der Formel (I) in freier Form.
 3. Eine Verbindung gemäß einem der Ansprüche 1 oder 2 der Formel (I), worin n 0, 1 oder 2 ist. 10
 4. Eine Verbindung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 3 der Formel (I), worin o 0, 1 oder 2 bedeutet.
 5. Eine Verbindung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 4 der Formel (I), worin R_1 in 4-Stellung steht.
 6. Eine Verbindung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 5 der Formel (I), worin R_1 Halogen-C₁-C₂-alkoxy oder -OS(=O)₂ R_7 ist.
 7. Eine Verbindung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 6 der Formel (I), worin R_4 Wasserstoff, COCH₃ oder Benzoyl ist. 15
 8. Eine Verbindung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 7 der Formel (I), worin R_5 Wasserstoff, C₁-C₈-Alkyl, Halogen-C₁-C₄-alkyl, -CHO, C₁-C₄-Alkyl-carbonyl, C₁-C₄-Alkoxy-C₁-C₄-alkyl oder -CH₂COOC₁-C₄-alkyl ist.
 9. Eine Verbindung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 8 der Formel (I), worin R_6 Wasserstoff, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy, Phenyl; mit Halogen, NO₂, CH₃ oder Methoxy substituiertes Phenyl oder -COO-C₁-C₄-Alkyl ist. 20
 10. Eine Verbindung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 9 der Formel (I), worin Y O bedeutet.
 11. Schädlingsbekämpfungsmittel, dadurch gekennzeichnet, daß es mindestens eine Verbindung gemäß Anspruch 1 der Formel (I), in freier Form oder in agrochemisch verwendbarer Salzform, als Wirkstoff und mindestens einen Hilfsstoff enthält.
 12. Verfahren zur Bekämpfung von Schädlingen, dadurch gekennzeichnet, daß man ein Mittel gemäß Anspruch 11 25 auf die Schädlinge oder ihren Lebensraum appliziert.

30

35

40

45

50

55

60

65

- Leerseite -